



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

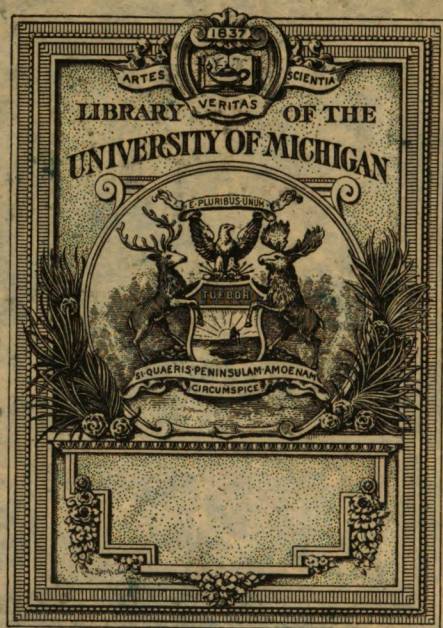
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

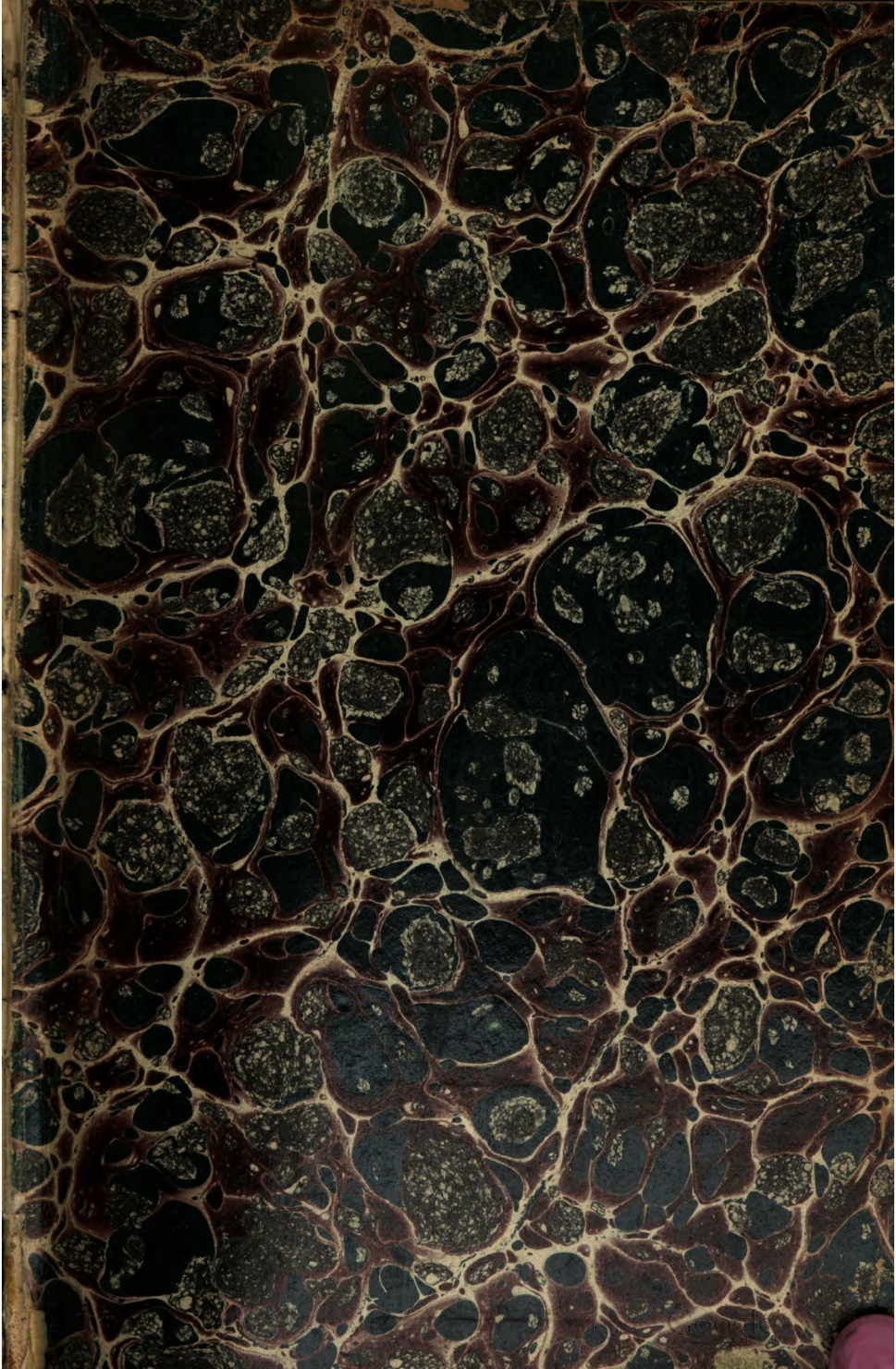
We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>





4. 5. 2—

QC

1

A613



ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

B A N D CXXXIII.

ANNALEN

DER



PHYSIK

UND

CHEMIE.

FÜNFTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

DREIZEHNTER BAND.

NEBST VIER FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1868.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

ANNALEN
DER
P H Y S I K
UND
C H E M I E.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

HUNDERTDREIUNDDREISSIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERTUNDNEUNTER.

NEBST VIER FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1868.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

I n h a l t

des Bandes CXXXIII der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

	Seite
I. Ueber die Beziehung zwischen Brechungs-Exponenten des Lichts und Körperdichte; von A. Wüllner.	1
II. Ueber das Gesetz der Magnetisirung des weichen Eisens; von A. Röber	53
III. Ueber das Eintreten des Sättigungszustandes der Elektromagnete; von J. Dub	56
IV. Ueber Darstellung künstlicher Leuchtsteine; von A. Forster .	94
V. Ueber den Schmelzpunkt der Fette und ihr Verhalten beim Erstarren; von Th. Wimmel	121
VI. Ueber die sauren und übersauren Salze der Schwefelsäure; von C. Schultz	137
VII. Ueber einige Vorgänge bei Entladung der Leydener Flasche; von J. C. Poggendorff	152
VIII. Ueber negative Fluorescenz; von C. Bohn	165

	Seite
IX. Zur Geschichte der Fluorescenz; von H. Emsmann.	175
X. Ueber die Hydrate der Verbindung von schwefelsaurem Kadmium- oxyd mit schwefelsaurem Kali; von C. v. Hauer.	176
XI. Zur Theorie der Waaage und zwei Miscellen über Schwerpunkt und die Bahn eines schief geworfenen Körpers; von J. Rheinauer	179
XII. Ueber Vergoldung des Glases zur Herstellung optischer Spiegel; von W. Wernicke	183
XIII. Eine andere Form des »schwimmenden Stroms« von A. de la Rive; von G. Krebs	186
XIV. Messung des Anorthits aus dem Meteorstein von Juvenas; von V. v. Lang	188
XV. Ueber die Bedingungen, unter welchen Kubikzoll und Loth in dieselbe Beziehung, wie Cubikcentimeter und Gramm zu einander treten; von K. L. Bauer	189
XVI. Ueber einen Apparat zur Beweisführung, daß der elektrische Funke nicht durch ein absolutes Vacuum geht; von den Gebrü- dern Alvergnyat	191
XVII. Versionen über den Ursprung des Wortes: Theodolith . . .	192
(<i>Geschlossen am 3. Februar 1868.</i>)	

Zweites Stück.

I. Beiträge zur Kenntniß der überchlorsauren und übermangansauren Salze; von P. Groth.	193
II. Ueber Darstellung künstlicher Leuchsteine; von A. Forster (Schluß)	228

III. Ueber das sogenannte Torricelli'sche Theorem; von J. C. Hansen	259
IV. Ueber die Spannung flüssiger Lamellen; von Van der Mensbrugge	277
V. Einige Versuche über specifische Wärmes allotroper Modificationen; von A. Bettendorff und A. Wüllner	293
VI. Ueber die Dilatation eines am Ende erwärmten Stabes; von von A. Mousson	311
VII. Die magnetische Compensationsmethode; von L. Kulp . . .	317
VIII. Ueber einige eigenthümliche elektromagnetische Erscheinungen und über die Weber'sche Hypothese vom Elektro-Magnetismus; von E. Villari	322
IX. Ueber die Abschwächung der Wirkung von Gasen durch beigemengte indifferente Gase und durch bloße Verdünnung; von W. Müller	336
X. Neue Art der Darstellung von gelbem, weichem Schwefel und Eigenschaften desselben; von Demselben	347
XI. Noch Einiges über den Ursprung des Wortes Theodolith oder Theodolit	349
XII. Der Aërolithenfall vom 30. Jan. d. J.	351

(Geschlossen am 5. März 1868.)

Drittes Stück.

I. Ueber die geringste elektromotorische Kraft durch welche ein galvanischer Lichtbogen hervorgebracht werden kann; von E. Edlund	353
II. Ueber das Verwitterungs-Ellipsoïd und das krystallographische rechtwinklige Axensystem des Kupfervitriols; von C. Pape . .	364

III. Experimental-Untersuchungen über einige Eigenschaften des mit seinen Fasern parallel, oder transversal durchschnittenen Holzes; von E. Villari	400
IV. Zur Geschichte und Theorie des Waagebarometers; von R. Radau	430
V. Versuche über die Theilung des Batteriestromes mit Rücksicht auf die Theorie derselben; von K. W. Knochenhauer	447
VI. Ueber die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette nach absolutem Maasse; von A. von Waltenhofen	462
VII. Ueber einige Einwendungen gegen die Theorie der Refraktions-Äquivalente; von A. Schrauf	479
VIII. Ueber die Aggregatzustände der Verbindungen zweiter Ordnung; von P. Kremers	498
IX. Vorläufige Mittheilung über eine neue Krystallform der Kieselsäure; von G. vom Rath	507
X. Ueber die erste Darstellung absolut luftleerer Röhren; von A. Wüllner	509
XI. Ein neues physikalisches Experiment; mitgetheilt von A. Emsmann	510

(Geschlossen am 24. März 1868.)

Viertes Stück.

I. Ueber die elektromotorischen Kräfte zwischen Wasser und einigen Metallen; von E. Gerland	513
II. Ueber die Wechsellagerung beim Mischen von Salzlösungen und über die Dichtigkeits- und Brechungs-Verhältnisse einiger wässrigen Salzlösungen bei verschiedener Concentration; von K. Hofmann	575

III. Ueber die Wirkungen der von der Holtz'schen Maschine gelieferten Spannungsströme auf Menschen; von M. Schwanda	622
IV. Versuche über die Theilung des Batteriestroms mit Rücksicht auf die Theorie derselben; von K. W. Knochenhauer (Schluß)	655
V. Versuche über Siedeverzüge; von G. Krebs	673
VI. Ueber ein neues Pachytrop; von A. Wafsmuth	677
VII. Historische Notizen (Fluorescenz, Thermometer); von F. Burckhardt	680
VIII. Erwiderung auf einen Aufsatz von Dr. Rheinauer; von J. Müller	682
IX. Meteorstein von Murcia in Spanien	683

(Geschlossen am 4. Mai 1867.)

Nachweis zu den Figurentafeln.

- Taf. I. — Van der Mensbrugghe, Fig. 1, S. 278; Fig. 2, S. 279; Fig. 3, S. 280; Fig. 4, S. 286; Fig. 5, S. 289; Fig. 6, S. 291. — Mousson, Fig. 7, S. 311; Fig. 8, im nächsten Bande. — Hauer, Fig. 9 u. 10, S. 177, Fig. 11 u. 12, S. 179. — Rheinauer, Fig. 13, S. 179; Fig. 14, S. 181; Fig. 15, S. 182. — Kulp, Fig. 16, S. 318; Fig. 17, S. 319.
- Taf. II. — Pape, Fig. 1, 2 u. 3, S. 369; Fig. 4 u. 5, S. 374; Fig. 6, S. 381.
- Taf. III. — Villari, Fig. 1, S. 402; Fig. 2 u. 2^b, S. 415; Fig. 3 u. 4, S. 422. — Knochenhauer, Fig. 5 u. 6, S. 450; Fig. 7, S. 451; Fig. 7^a, S. 452; Fig. 8 u. 9, S. 459; Fig. 10, S. 662.
- Taf. IV. — Gerland, Fig. 1, S. 531. — Wafsmuth, Fig. 2, 3 u. 4, S. 679; — Schwanda, Fig. 5, S. 627; Fig. 6, S. 631.
-

Berichtigungen.

Zum Aufsatz von Knochenhauer in diesem Bande.

- S. 450 Z. 14 lies: flachen statt: Flächen
- S. 452 Z. 8 lies: 48 statt: 42.
- S. 453 Z. 3 lies: 26 statt: 2b
- S. 453 Z. 4 lies: x_1 statt: x_1
- S. 453 Z. 15 lies: 0,558 statt: 0,658
- S. 454 Z. 30 lies: ϕ'' statt: ϕ'''
- S. 455 Z. 14 lies: Undulation statt: Oscillation
- S. 457 Z. 12 hinter Eisendraht zu streichen
- S. 458 Z. 32 und drittens vor die Theilung einzuschalten
- S. 459 Z. 37 lies: wurde statt: wurden
- S. 460 Z. 35 lies: Viderstands-Einheit statt: Widerstand
- S. 461 Z. 22 lies: Spiegeleinstellung statt: Spiraleinstellung
- S. 461 Z. 27 lies: oder 7,5 statt: und 7,5
-

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXXXIII.

**I. Ueber die Beziehung zwischen Brechungs-
exponenten des Lichts und Körperdichte;
von A. Wüllner.**

1.

In den letzten Jahren ist die Frage, in welcher Beziehung die Brechungsexponenten und Dichtigkeiten der brechenden Substanzen zu einander stehen, vielfach ventilirt worden. Indem ich ältere Untersuchungen bei Seite lasse, erwähne ich zunächst diejenigen des Hrn. Schrauf, welcher in einer grossen Reihe von Abhandlungen¹⁾ und später in einem eigenen Werke²⁾ den Nachweis zu liefern versuchte, daß das sogenannte specifische Brechungsvermögen für jede Substanz eine constante Gröfse sei. Als specifisches Brechungsvermögen wird dabei der Quotient

$$\frac{A^2 - 1}{D}$$

genommen, in welchem A die Constante der Dispersionsformel von Cauchy

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2}$$

bedeutet, zu welcher Hr. Schrauf aus einer ganz ähnlich aufgebauten Formel gelangt, welche er aus der von ihm sogenannten Molekulartheorie ableitet, und welche die Gestalt hat

1) Schrauf: Diese Annalen: Bd. 116, Bd. 118, Bd. 119, Bd. 126, Bd. 127. Sitzungsberichte der Wiener Akademie 1865 und 1866.

2) Schrauf: Physikalische Studien etc. Wien 1867.

Poggendorff's Annal. Bd. CXXXIII.

$$n^2 = 1 + V \cdot D \cdot X^2 \frac{v^2 \cdot s^2}{\lambda^2}.$$

In derselben bedeuten n den Brechungsindex für Licht von der Wellenlänge λ , V das Volumen der Masseneinheit der brechenden Substanz, D die Dichtigkeit derselben, X , die verzögernden Kräfte des Mediums, in welchem die Schwingungen stattfinden, v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in dem betreffenden Medium, s die Oscillationsamplitude des Lichtes.

Von einer Würdigung der theoretischen Ableitung dieser Formel will ich mich dispensiren; die Grundlage derselben bilden folgende Sätze:¹⁾

Die Geschwindigkeit des (in einer Schwingung begriffenen) Theilchens während seiner Bewegung eine continuirlich verzögerte, wird beim Maximum der Elongation Null, und dann negativ, also ausdrückbar durch

$$C = \frac{dy}{dt} = \frac{2s\pi}{\tau} \cdot \cos 2\pi \cdot \frac{t}{\tau} = 2s \frac{\pi}{\tau} - \frac{8\pi^3 s}{\tau^3} t^2 + \dots$$

Eine einfachere Relation ergibt sich jedoch, wenn man bloß den positiven Theil der Elongation als solchen betrachtet und ihn mit dem gleichzeitig zurückgelegten Theil der Wellenlänge, d. i. $\frac{\lambda}{4}$ vergleicht. Vergleicht man nur diese beiden Wege, so kann man, ohne Rücksichtnahme auf die continuirliche Verzögerung, den positiven Weg der Elongation hervorgebracht denken durch eine constante Geschwindigkeit (Vibrationsgeschwindigkeit) c , welche während $\frac{\tau}{4}$ gewirkt hat.

Da die Oscillationsdauer von Medium zu Medium gleich bleibt, so wird sich hingegen s und mit ihm dann auch c fortwährend verändern, wie sich dies auch ergibt, wenn man in der obigen Gleichung, entwickelt nach Potenzen von τ , die höhern Potenzen vernachlässigt. Man kann dann, wenn man die constanten Factoren vernachlässigt, sagen

$$s = c \cdot \tau \quad \lambda = v \cdot \tau.$$

Eine Kraft somit, welche die Masseneinheit m mit der Ge-

1) Physikalische Studien S. 33.

schwindigkeit c um die Elongation s aus dem Gleichgewicht zu bringen vermag, wird daher ausdrückbar seyn durch

$$x = mc^2 = \frac{ms^2v^2}{\lambda^2}$$

Soweit Hr. Schrauf; aus dieser Gleichung wird dann die vorhin erwähnte abgeleitet. Ein weiteres Beispiel von Hrn. Schrauf's theoretischen Folgerungen ist folgendes. In obiger Gleichung würde, wie derselbe bemerkt, da das Volumen der Masseneinheit $V = \frac{1}{D}$ sey, der Factor VD fortfallen. Um aber den Coëfficienten D in seiner Gleichung zu retten, setzt er anstatt $V = \frac{1}{D}$ $V = Z \cdot G$, gleich dem Producte aus Zahl und Gröfse der Atome. Es genüge an diesen Beispielen um zu zeigen, in welcher Weise Hr. Schrauf seine Gleichungen erhält, welche im Verlaufe der Untersuchung noch manche Wandlung erfahren, um schliesslich in der Form

$$\mu^2 = 1 + Z \cdot G \cdot D \left[M + C \cdot \left(\frac{N}{\lambda^2} \right)^2 \right]$$

zu den Rechnungen benutzt zu werden, mit denen dieselbe zunächst verificirt werden soll.

Zu dieser Verification benutzte Hr. Schrauf anfänglich die Messungen der HH. Dale und Gladstone¹⁾, später die inzwischen publicirten Resultate des Hrn. Landolt²⁾. Dabei kommt dann das eigenthümliche Resultat heraus, dafs, während diese Beobachter ihre eigenen Versuche dahin interpretiren, dafs der Quotient $\frac{A^2 - 1}{D}$ bei Aenderung der Temperaturen der brechenden Substanzen nicht constant sey, sondern mit der Temperatur abnehme, Hr. Schrauf in den Resultaten dieser Herren eine Bestätigung seiner Theorie sieht.³⁾

1) Dale und Gladstone. *Philos. Transact.* 1858 p. 887 und *Philos. Transact.* 1863, p. 317.

2) Landolt, diese *Annalen* Bd. 117, Bd. 122, Bd. 123.

3) Betreffs der Genauigkeit der Rechnungen des Hrn. Schrauf sehe man: Radau im *Moniteur scientifique de Mr. Quesneville*, année 1865 p. 791.

Es entgeht zwar Hr. Schrauf nicht, daß die Quotienten $\frac{A^2-1}{D}$ nicht constant sind, daß sie vielmehr mit steigender Temperatur stetig abnehmen, aber anstatt aus dieser Erfahrung zu schliessen, daß die von ihm vermuthete Beziehung nicht richtig sei, vermuthet er vielmehr in den Beobachtungen einen Fehler, welcher überall die Brechungsexponenten in höhern Temperaturen zu klein werden lassen soll. Dieser Fehler soll in einer durch die Aenderung der Temperatur bedingten Veränderung des brechenden Winkels der Prismen bestehen; der brechende Winkel soll somit, da die Brechungsexponenten zu klein sind, mit steigender Temperatur kleiner werden. In welcher Weise die Veränderung zu Stande kommen soll, obwohl bei isotropen Körpern die Ausdehnung nach allen Richtungen gleichwerthig ist, darüber äußert sich Hr. Schrauf nicht.

Eine weitere Verification seiner Formeln sucht Herr Schrauf dann in der Ausdehnung des Satzes, welchen Biot und Arago für Gase aufgestellt hatten, auf Flüssigkeiten, des Satzes, daß die brechende Kraft eines Gemisches gleich ist der Summe der brechenden Kräfte der einzelnen Bestandtheile. Bezeichnet man die Constante der Cauchy'schen Dispersionsformel für das Gemisch mit A , für die einzelnen Bestandtheile mit $a_1, a_2 \dots$, die Dichtigkeiten respective mit $D, d_1, d_2 \dots$, das Gewicht des Gemisches mit P der Bestandtheile mit $p_1, p_2 \dots$ so liefert jenes Gesetz die Form

$$\frac{A^2-1}{D} \cdot P = \frac{a_1^2-1}{d_1} \cdot p_1 + \frac{a_2^2-1}{d_2} \cdot p_2 + \dots$$

zu seinen Rechnungen benutzt Hr. Schrauf wieder Versuche des Hrn. Landolt, welcher auch bei den Gemischen aus seinen Versuchen ableitet, daß die oben hingestellte Beziehung nicht richtig ist; Hr. Schrauf findet die Beziehung aber bestätigt, obwohl die berechneten mit den beobachteten Werthen gewöhnlich schon in der dritten Decimale differiren.

Es genüge an diesen Bemerkungen, um die Arbeiten des

Hrn. Schrauf zu charakterisiren; dafs dieselben keineswegs geeignet sind, die Richtigkeit der erwähnten Relation zu beweisen, wird sich daraus wohl zur Gentüge ergeben.

Schon vor Hrn. Schrauf suchte Hr. Hoek ¹⁾ durch eine Berechnung der von Deville gegebenen Zahlen für die Brechungsexponenten von Gemischen aus Alkohol und Wasser und Holzgeist und Wasser die Constanz der specifischen Brechungsvermögen zu prüfen, indem er die Formel von Biot und Arago auf dieselben anwandte. Er benutzte indess nicht das von der Wellenlänge unabhängige Glied der Cauchy'schen Formel, sondern die Brechungsexponenten des gelben Lichtes, welche Deville allein bestimmt hatte. Die nach der angegebenen Gleichung berechneten Brechungsexponenten stimmten mit den direkt beobachteten in den drei ersten Decimalen überein. Diese nahe Uebereinstimmung veranlafste Hrn. Hoek in Verbindung mit Hrn. Oudemans ²⁾ später selbst eine große Anzahl Messungen von Brechungsexponenten von Salzlösungen und Flüssigkeitsgemischen bei constanter Temperatur, sowie einzelner Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen auszuführen, um die Constanz der Beziehung $\frac{a^2 - 1}{d}$ zu prüfen. Leider haben diese Herren nur die Brechungsexponenten für gelbes Licht bestimmt, während sich jene Beziehung strenge genommen nur für das von der Wellenlänge unabhängige Glied der Dispersionsformel prüfen läßt.

Die verschiedenen Lösungen eines Salzes wurden durch Vermischen einer Normallösung mit Wasser hergestellt; für diese ließen sich die Brechungsexponenten der Gemische nach der erwähnten Gleichung aus jenen der Bestandtheile bis auf etwa 1 Einheit in der vierten Decimale berechnen. Bei Gemischen aus Essigsäure und Wasser dagegen weichen die berechneten Brechungsexponenten von den beobachteten

1) Hoek: Diese Annalen Bd. 112.

2) Hoek et Oudemans: *Recherches sur la quantité d'éther contenue dans les liquides.* La Haye 1864.

schon um 2 bis 3 Einheiten in der dritten Decimale ab, während die HH. Beobachter als Gränze der Beobachtungsfehler 2 Einheiten auf der vierten Decimale angeben. Indem sie schliesslich bei fünf verschiedenen Flüssigkeiten die Brechungsexponenten für die Temperaturen zwischen 15° und 100° beobachteten und mit den Dichtigkeiten derselben, welche sie nach den Formeln von Pierre und Kopp berechneten, verglichen, fanden sie, dafs der Quotient $\frac{n^2-1}{d}$ mit der Temperatur abnehme.

Nach den Versuchen von Hoek und Oudemans kann man also nicht annehmen, dafs der Quotient aus dem um eins verminderten Quadrate des Brechungsexponenten und der Dichte für eine Substanz immer denselben Werth hat, denn wenn sich auch für verschieden concentrirte Salzlösungen die Brechungsexponenten berechnen lassen, so sind doch dort die Brechungsexponenten der Gemische und ihrer Bestandtheile so wenig verschieden, dafs man auch nach ganz andern Relationen die Brechungsexponenten der Gemische, aus denen der Bestandtheile berechnet, den beobachteten Brechungsexponenten gleich findet.

Gleichzeitig mit den erwähnten Arbeiten theilte Hr. Landolt seine ausgedehnten Versuchsreihen über die Brechungsexponenten organischer Verbindungen mit ¹⁾). Nachdem er in zwei Abhandlungen eine grofse Zahl von, mit der gröfsten Sorgfalt durchgeführten Messungen mitgetheilt, geht er in der dritten Abhandlung zunächst dazu über, die Beziehung zwischen Brechungsexponenten und Dichtigkeit zu untersuchen. Er benutzt dazu einmal seine Beobachtungen über die Brechungsexponenten mehrerer Substanzen für verschiedene Temperaturen, und dann die von ihm bestimmten Brechungsexponenten verschiedener Gemische. Auch Hr. Landolt legt diesen Rechnungen das constante Glied der Cauchy'schen Dispersionsformel zu Grunde, welches er aus den Brechungsexponenten des rothen und des violetten Strei-

1) Landolt, diese Annalen Bd. 117, Bd. 122, Bd. 123.

fens berechnet. Auch er kommt zu dem Resultate, daß das spezifische Brechungsvermögen nicht constant ist, daß es vielmehr mit steigender Temperatur stetig abnimmt.

Beer hat früher an den Versuchen von Biot und Arago gezeigt, daß man bei den Gasen ebenso gut den Quotienten aus dem um eins verminderten Brechungsexponenten und der Dichte als constant ansehen könne. Dadurch wurde Hr. Landolt bestimmt auch diese Relation aus seinen Messungen zu prüfen, und es ergab sich, daß bei Propionsäure zwischen 18° und 28° dieser Quotient von 0,3784 bis 0,3785 bei Amylalkohol zwischen 16° und 26° von 0,4889 bis 0,4890 zunahm, daß er bei Aldehyd zwischen 6° und 20° sich als constant erwies und schließlic bei Aethylalkohol zwischen 12° und 28° von 0,4426 bis 0,4423 und bei Bittermandelöl zwischen 16° und 26° von 0,4872 bis 0,4870 abnahm.

Hr. Landolt betrachtet daher den Quotienten

$$\frac{a-1}{d}$$

als constant und bezeichnet ihn als das spezifische Brechungsvermögen. Er läßt es indessen dahingestellt, ob diese Relation das wirkliche, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes mit der Körperdichte verknüpfende Gesetz darstelle, und macht darauf aufmerksam, daß dann jedenfalls für das Wasser eine Ausnahme gemacht werden müsse, für welches die Versuche des Hrn. Jamin¹⁾ eine Zunahme der Brechungsexponenten mit sinkender Temperatur auch unter 4° ergeben haben.

Eine weitere Probe für die Constanz des Quotienten $\frac{a-1}{d}$ erhält Hr. Landolt aus seinen Versuchen über die Brechungsexponenten von Gemischen, indem er zeigt, daß wenn man in der von Biot und Arago für Gase gegebenen Formel die brechenden Kräfte $a^2 - 1$ ersetzt durch $a - 1$, der Gleichung also die Form giebt:

1) Jamin, diese Annalen Bd. 100.

$$\frac{A-1}{D} \cdot P = \frac{a_1-1}{d_1} \cdot p_1 + \frac{a_2-1}{d_2} \cdot p_2 \dots,$$

diese Gleichung die Brechungsexponenten der Gemische aus jenen der Bestandtheile zu berechnen gestattet. Die so berechneten Brechungsexponenten stimmen mit den beobachteten bis auf 3 bis 4 Einheiten in der vierten Decimale überein ¹⁾).

Zu ganz ähnlichen Resultaten gelangten die HH. Dale und Gladstone in einer im Jahre 1863 erschienenen Arbeit über Brechungsexponenten ²⁾. Sie schloßten aus ihren Versuchen mit Alkohol, ameisensaurem Aethyl, Essigsäure, Terpentinöl, Jodäthyl, dafs der von ihnen als spezifische Brechkraft bezeichnete Quotient aus der um eins verminderten Brechungsexponenten und der Körperdichte für die verschiedenen Temperaturen constant sey. Sie wenden bei ihren Rechnungen indess nicht das constante Glied der Cauchy'schen Dispersionsformel, sondern die Brechungsexponenten einer Fraunhofer'schen Linie an.

In Bezug auf Gemische geben sie an, dafs sich die Brechungsexponenten aus denen der Bestandtheile nahezu, aber nicht mit voller Genauigkeit berechnen lasse.

Schliesslich sind noch die Versuche des Hrn. Ketteler ³⁾ über die Farbenzerstreuung in den Gasen zu erwähnen, welcher bei denselben ebenfalls zu der Relation gelangt

$$\frac{n-1}{d} = f(\lambda),$$

so dafs für Licht einer bestimmten Wellenlänge dieser Quotient constant ist. Bei seinen Versuchen variierte Hr. Ketteler den Druck, unter welchem die Gase standen, um mehr als zwei Atmosphären. Hr. Ketteler bestimmte die Brechungsexponenten der Gase mit dem Jamin'schen Interferentialrefractor, und es ergab sich, dafs die Verschiebung

1) Siehe auch Landolt's Abhandlung über optische Analyse von Gemischen, in Liebig's Annalen, 4. Supplementband.

2) Dale und Gladstone, *Phil. Transact.* 1863.

3) Ketteler. Ueber die Farbenzerstreuung der Gase, Bonn 1865.

der Interferenzfransen den Dichtigkeitsänderungen des Gases in der einen der beiden zwischen die Spiegelplatten gebrachten Röhren proportional waren.

Bei den Versuchen des Hrn. Landolt sowohl als bei den Versuchen des Hrn. Ketteler läßt indess der Quotient

$$\frac{n-1}{d}$$

sei es, daß n den Brechungsexponenten für Licht einer bestimmten Wellenlänge, sey es, daß er die von der Wellenlänge unabhängige Constante der Dispersionsformeln bedeutet, immerhin noch kleine und zwar regelmässige Schwankungen erkennen. Nur bei einer der Flüssigkeiten, bei denen Hr. Landolt die Brechungsexponenten und Dichtigkeiten in verschiedenen Temperaturen verglichen hat, beim Aldehyd, ist jener Quotient innerhalb der beobachteten Temperaturen constant, bei den übrigen zeigt er eine, wenn auch kleine, so doch regelmässige Zunahme oder Abnahme. Ebenso stimmen die Brechungsexponenten der Gemische, welche mit der der Biot'schen nachgebildeten Formel berechnet sind, in der vierten Decimale mit den beobachteten nicht mehr überein.

Man könnte zwar diese kleinen Unterschiede als Folge der unvermeidlichen Beobachtungsfehler ansehen, oder besonders bei Vergleichung der Brechungsexponenten und Dichten in verschiedenen Temperaturen sie dadurch erklären, daß Hr. Landolt zur Bestimmung der Dichten die Kopp'schen Ausdehnungsformeln benutzte, während seine Präparate mit denen des Hrn. Kopp vielleicht nicht ganz identisch waren; indess waren es doch wohl diese Differenzen, welche Hrn. Landolt veranlaßten die Constanz des Quotienten $\frac{n-1}{d}$ nicht als allgemein gültiges Gesetz anzusehen, von welchem nur das Wasser eine Ausnahme mache.

Bei den Versuchen des Hrn. Ketteler zeigen sich ähnliche Abweichungen; er macht selbst in seiner Schrift darauf aufmerksam, daß bei zunehmender Dichtigkeit der Gase stets

die Verschiebungen der Interferenzfransen etwas rascher zunehmen als der Druck des Gases, so daß daraus folgen würde, daß bei zunehmender Dichtigkeit die Brechungsexponenten etwas rascher wachsen als der Druck, wenn die Abweichungen die Gränze der Beobachtungsfehler überschreiten würden. Letzteres glaubt nun Hr. Ketteler nicht annehmen zu müssen, er glaubt vielmehr, daß diese Abweichungen sich hinreichend durch die bei den Compressionen und Dilatationen der Gase eintretenden Aenderungen der Temperatur, welche nicht vollständig verhindert werden konnten, erklären lassen. Hr. Ketteler glaubt deshalb die Constanz des Quotienten zunächst für Gase annehmen zu können; bei Aufstellung seiner neuen Dispersionsformel, welche wesentlich auf dieser Annahme basirt, dehnt er dieselbe dann auch auf die Flüssigkeiten aus.

Bei dem großen Interesse, welches die Frage nach dem Zusammenhange von Brechungsexponenten und Dichte, oder nach der Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes von der Körperdichte hat, sey es mir gestattet in Folgendem eine nicht unbeträchtliche Zahl von Messungen mitzuthellen, welche den Beweis liefern, daß die Aenderungen der Brechungsexponenten den Dichtigkeitsänderungen allerdings sehr nahe proportional sind, daß die Abweichungen indess doch die Beobachtungsfehler überschreiten. Das Gesetz der Proportionalität dieser Aenderungen ist angenähert richtig, wie das Mariotte'sche; ähnlich wie jenes kann es nicht angewandt werden, wo es sich um vollständige Genauigkeit handelt.

2.

Zur Prüfung jener Beziehung wandte ich Flüssigkeiten an; da bei diesen die Aenderung der Brechungsexponenten bei Aenderung der Dichten am größten sind, und da gerade Flüssigkeiten die Prüfung jener Beziehung einmal dadurch gestatten, daß man ihre Temperatur ändert; und dann dadurch, daß man Mischungen verschiedener Flüssigkeiten herstellt, und die Brechungsexponenten der Gemische mit denen

der Bestandtheile vergleicht, in derselben Weise, wie es schon Hr. Landolt gethan hat.

Bei der Auswahl der zu untersuchenden Flüssigkeiten war deshalb darauf zu sehen, einmal, daß die Aenderungen der Brechungsexponenten bei Aenderung der Temperatur recht beträchtlich waren, dann aber, daß die Brechungsexponenten der Bestandtheile, welche zu den Mischungen dienten, möglichst weit aus einander lagen. Beide Bedingungen wurden mehr oder weniger gut erfüllt durch Schwefelkohlenstoff, concentrirte Chlorzinklösung, Glycerin, Alkohol und Wasser, von denen die ersten mit die größten, die letzten mit die kleinsten der bei Flüssigkeiten beobachteten Brechungsexponenten haben, und bei denen, mit Ausnahme des Wassers, die Aenderungen der Brechungsexponenten für die Temperaturänderung von einem Grad 3 bis 8 Einheiten auf der vierten Decimale betragen. Es wurden deshalb die angegebenen Flüssigkeiten zu den Versuchen benutzt, von ihnen und von verschiedenen Gemischen aus Schwefelkohlenstoff und Alkohol, Glycerin und Alkohol, Glycerin und Wasser, Chlorzinklösung und Wasser, die Brechungsexponenten und Dichtigkeiten für verschiedene Temperaturen bestimmt und mit einander verglichen.

Die Brechungsexponenten wurden mit einem vortrefflichen Meyerstein'schen Spectrometer gemessen, dessen Theilkreis einen Durchmesser von 10" hat, dessen Theilung direct 10' angab, und an welcher man mittelst des Nonius 10" ablas. Das Hohlprisma bestand aus einem durchbohrten Stücke schwarzen Glases, vor dessen Durchbohrung planparallele Glasplatten gelegt und durch den Druck einer Feder festgehalten wurden. Die Oeffnung in der obern Basis, welche zum Eingießen der Flüssigkeit diente, hatte eine solche Weite, daß man durch dieselbe ein sehr empfindliches Thermometer in das Prisma einsenken und mit Kork in derselben befestigen konnte.

Die Glasplatten des Prismas waren sehr nahe planparallel, jedoch nicht so vollkommen, daß nicht nach jedem

Auseinandernehmen des Prismas der brechende Winkel und die durch das leere Prisma hervorgebrachte Ablenkung hätte bestimmt werden müssen. Der brechende Winkel schwankte dabei zwischen $59^{\circ} 57' 50''$ und $59^{\circ} 58' 30''$, bei einer Beobachtungsreihe, bei der Mischung 1 Gewichtstheil Alkohol mit $\frac{1}{2}$ Theil Glycerin, fand er sich gleich $59^{\circ} 59' 30''$. In den meisten Fällen hatte er den Werth $58^{\circ} 58' 10''$.

Die Brechungsexponenten des Glycerins a und der Gemische aus Glycerin und Wasser sind mit einem etwas kleineren Spectrometer und Prisma, dem des Hrn. Landolt, beschrieben im 117. Bande dieser Annalen, gemessen. Der brechende Winkel dieses Prismas war zwischen $49^{\circ} 41'$ und $49^{\circ} 44'$.

Als Lichtquelle diente eine Geißler'sche Wasserstoffröhre, deren Spectrum mit seinen drei hellen Streifen α , β , γ , wie Hr. Plücker ¹⁾ sie genannt hat, ein unübertreffliches Mittel zu optischen Messungen liefert, besonders wenn man wie in den letzten zwei Jahren, so selten anhaltend klaren Himmel hat. Zwar sind auch diese Lichtquellen manchmal eigensinnig, nicht als ob sie ihr Licht versagen, sondern indem sie zu viel Licht geben, nur nicht gerade das, welches man wünscht. Ich habe nämlich mehrfach zu beobachten Gelegenheit gehabt, daß plötzlich der violette Streifen $H\gamma$ verschwand, und daß dann gleichzeitig das Spectrum des Wasserstoffgases ein continuirliches wurde, ähnlich dem ersten des Stickstoffs, in welchem nur noch die Streifen $H\alpha$ und $H\beta$ sichtbar waren. Mit Rücksicht auf die Bemerkungen des Hrn. P. Secchi, im Juniheft dieser Annalen, werde ich über dieses eigenthümliche Vorkommen in einer eigenen Notiz berichten, nur will ich hier bemerken, daß eine Wasserstoffröhre, welche ein so geändertes Spectrum gab, zuweilen nach einiger Zeit, etwa 2 bis 3 Tagen, wieder das frühere Spectrum von drei Streifen mit derselben Helligkeit gab, zuweilen aber auch nie wieder dahin zu bringen war den Streifen $H\gamma$ zu liefern. Das ist auch der Grund, wes-

1) Plücker, diese Annalen Bd. 107.

halb in einzelnen Reihen die Brechungsexponenten für den violetten Streifen, $H\gamma$, nicht den gleichen Grad von Genauigkeit haben. Mein ganzer Vorrath von Wasserstoffröhren, 8 an der Zahl, und alle die ich von Hrn. Geißler erhielt, zeigten nämlich eine Zeitlang immerfort jene Schwächung des Streifens γ .

Zu den Messungen benutzte ich die Methode der kleinsten Ablenkung. Das mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllte und mit dem Thermometer versehene Prisma wurde mit dem kleinen Tische, auf welchem das Prisma bei dem Meyerstein'schen Apparate steht, erwärmt und dann auf seine Stelle, auf den kleinen für sich drehbaren Theilkreis des Spectrometers aufgestellt. Es wurde dann gewartet, bis die Temperatur der Flüssigkeit im Prisma überall dieselbe geworden war, was mit aller Sicherheit daran erkannt wurde, daß die hellen Linien des Spectrums deutlich und scharf begrenzt erschienen. Denn so lange die verschiedenen vom Licht durchstrahlten Schichten der Flüssigkeit noch die geringste Temperaturverschiedenheit haben, sind die hellen Streifen verbreitert und an den Grenzen verwaschen, so daß eine sichere Einstellung des Fadenkreuzes durchaus unmöglich ist. War die Temperatur in dem Prisma einmal gleichmäÙig geworden, so blieb sie es auch, wenn das Prisma auf dem Spectrometer sich selbst überlassen sich allmählich auf die Temperatur der Umgebung abkühle. Die Abkühlung ging hinreichend langsam vor sich, um während derselben die einer bestimmten Temperatur entsprechenden Ablenkungen zu beobachten, da das Prisma und das Tischchen, die gleichzeitig erwärmt waren, ihre Wärme nur an die umgebende Luft abgaben. Das Tischchen, welches das Prisma trägt, steht nämlich mittels dreier Stellschrauben auf der Platte des kleinen Theilkreises, den dieselben nur mit ihren Spitzen berühren.

Zu den Messungen wurde dann durch Drehung des für sich beweglichen kleinen Theilkreises des Spectrometers das Prisma auf das Minimum der Ablenkung eingestellt, nach-

dem man vorher die verticale Stellung der brechenden Kante controllirt, oder durch Correction an den Stellschrauben des Tischchens hergestellt hatte. Um diese Controlle ausführen zu können, war die Mitte der Spaltöffnung des Spectrometers durch einen sehr feinen Faden markirt; das Bild des Fadens erschien dann, wenn die brechende Kante vertical stand, in dem ganzen Spectrum an dem horizontalen Faden des Fadenkreuzes. War das Minimum der Ablenkung erreicht, so wurde das Fernrohr des Spectrometers darauf eingestellt, und dann sofort an dem Thermometer des Prismas die Temperatur der Flüssigkeit abgelesen. Die Zeit, welche zwischen dem Feststellen des Fernrohrs und dem Ablesen der Temperatur verstrich, betrug höchstens eine Secunde, so daß bei der langsamen Abkühlung die beobachtete Temperatur von derjenigen im Momente der Einstellung des Fadenkreuzes nicht verschieden sein konnte.

Das Fadenkreuz im Fernrohr des Spectrometers besteht aus zwei parallelen Verticalfäden und einem Horizontalfaden; die sicherste Einstellung der Fäden auf die einzelnen hellen Linien liefs sich daher dadurch erreichen, daß man dem Spalt etwa die doppelte Breite des Abstandes der beiden Parallelfäden gab, dann die Fäden so stellte, daß an den äußern Seiten der Fäden der helle Theil der Lichtlinie gleiche Breite hatte. Man sieht so die geringste Verschiebung der Fäden aus der Mitte auf das Sicherste.

Die Temperaturgränzen, zwischen denen auf diese Weise die Brechungsexponenten der einzelnen Flüssigkeiten und Gemische bestimmt werden konnten, sind allerdings nicht sehr weit auseinander, die Differenzen betragen in den meisten Fällen nur 10° bis 15° , in einzelnen mehr; indess reichen die Messungen aus, um den vorhin behaupteten Satz zu beweisen.

Die den Versuchen unterworfenen Gemische wurden mit der Wage dargestellt, anfänglich mit möglichster Vorsicht durch langsames Zutropfeln der leichter flüchtigen Flüssigkeit, so daß die Verhältnisse 1 : 0,5, 1 : 1, 1 : 4 heraus-

kamen, zuletzt aber, indem man die Flüssigkeiten nur nahezu in solchen Verhältnissen zusammenbrachte.

Die Dichtigkeiten und Ausdehnungen der einzelnen Flüssigkeiten und ihrer Gemische wurden mit Hülfe kleiner Dichtigkeitsgläschen ebenfalls durch die Wage bestimmt. Zur Erreichung möglicher Genauigkeit wurden alle Gewichte auf den luftleeren Raum reducirt, und für jedes Gläschen der Ausdehnungscoefficient eigens bestimmt. Das Volumen der verschiedenen Gläschen bei 0° war 12 bis 20 CC. Um ihre Temperatur sicher zu bestimmen, liefs man sie vor jeder Wägung etwa $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade, dessen Temperatur während dieser Zeit möglichst constant erhalten wurde.

Die zu den Temperaturbestimmungen benutzten Thermometer waren in $0,1^{\circ}$ getheilt und wurden mehrmals sorgfältig mit einander verglichen; das zu den Dichtigkeitsbestimmungen gebrauchte war ein in $0,1^{\circ}$ getheiltes Normalthermometer, dessen feste Punkte mehrmals controllirt wurden. Die Theilung an diesem und an dem bei Messung der Brechungsexponenten des Schwefelkohlenstoffs und seiner Gemische mit Alkohol benutzten Thermometer war so grofs, dafs man mit Sicherheit halbe zehntel Grade ablesen konnte.

3.

Die nachfolgend mitgetheilten Tabellen enthalten die beobachteten Brechungsexponenten und Dichtigkeiten, ungefähr in der Reihenfolge, in welcher sie beobachtet wurden. Die Brechungsexponenten für die drei Linien des Wasserstoffspectrums sind mit $n\alpha$, $n\beta$, $n\gamma$ bezeichnet. Für jeden der Strahlen enthalten die Tabellen 4 Columnen, die erste derselben enthält die Temperaturen, die zweite die diesen entsprechenden aus dem Minimum der Ablenkung und dem brechenden Winkel abgeleiteten Brechungsexponenten, die dritte enthält die mit der unter der betreffenden Column angegebenen Interpolationsformel berechneten Brechungsexponenten, und die letzte die Differenzen zwischen Columnen drei und zwei.

Die als beobachtet angegebenen Brechungsexponenten sind alle zweimal gerechnet, einmal von mir selbst und dann von meinem Assistenten Hrn. stud. Gundermann, und schliesslich wurden die Resultate mit einander verglichen.

Unter den einzelnen, die Brechungsexponenten enthaltenden Tabellen sind die Dichtigkeiten der betreffenden Flüssigkeiten angeführt. Die Beobachtungen der Dichtigkeiten erstreckten sich ungefähr über dasselbe Temperaturintervall. In den kleinen Tabellen enthält die erste Columne die Temperaturen, die zweite, die aus den Beobachtungen abgeleitete Dichtigkeit, die dritte, die nach der am Ende der Tabelle angegebenen Interpolationsformel berechneten Dichtigkeiten, und die letzte Columne die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung.

Auch die Dichtigkeiten sind zweimal nachgerechnet.

(Hier folgt Tabelle I bis XVI.)

Das Ghuart, als im übrigen chemisch rein bezeichnet und

T	D	T	Dichtigkeit		Δ
			beob.	ber.	
16,5	1,448775 11	16,0	1,22439	1,22446	— 7
17,2	1,448650 14	17,4	1,22372	1,22358	+ 14
17,4	1,448559 22	19,8	1,22195	1,22207	— 12
18,6	1,448283 41	22,1	1,22072	1,22060	+ 12
19,2	1,448100 28	25,2	1,21856	1,21863	— 7
19,5	1,448005 94				
20,3	1,447735 10				
20,5	1,447740 19				
20,8	1,447690 3				
23,4	1,447043				
24,4	1,446685				
25,6	1,446365				

$$n_{\alpha} = 1,45317$$

$$D = 1,23454 - 0,000630$$

cerin.

T	D	T	Dichtigkeit		Δ
			beob.	ber.	
15,0	1,422456 1	15,0	1,17734	1,17726	+ 8
18,3	1,421947 15	17,5	1,17626	1,17624	+ 2
18,7	1,421900 19	19,8	1,17485	1,17495	— 10
19,2	1,421709 70	22,0	1,17371	1,17373	— 2
20,5	1,421434 27	25,1	1,17204	1,17200	+ 4
28,2	1,419682 42				

$$n_{\alpha} = 1,42617$$

$$D = 1,18598 - 0,000557 T$$

Die Brechungsexponenten der von mir gefundenen Werthe stimmen mit den Decimale überein. Zur Vergleichung stelle ich zusammen:

1) Landolt. Diese Annalen Bd. I

1 Wasser, $\frac{1}{2}$ Glycerin.

$n\gamma$		Δ	T	Dichtigkeit		Δ
beob.	ber.			beob.	ber.	
76887	1,376900	- 13	15,1	1,06998	1,06998	00
76846	1,376806	+ 40	17,5	1,06911	1,06911	00
76558	1,376478	+ 80	19,8	1,06831	1,06827	+ 4
76276	1,376354	- 78	22,0	1,06751	1,06746	+ 5
76229	1,376260	- 31	25,2	1,06618	1,06629	- 11
76135	1,376182	- 47				
76181	1,376143	+ 38				
75805	1,375792	+ 13				

79567 - 0,000156 T

$D = 1,07549 - 0,000865 T$

Wassers.

	Δ	T	$n\gamma$		Δ
			beob.	ber.	
3	- 73	12,8	1,340933	1,341023	- 90
5	- 52	14,0	1,340904	1,340904	00
3	- 61	15,3	1,340717	1,340775	- 58
3	- 15	16,3	1,340645	1,340676	- 31
2	+ 23	20,0	1,340356	1,340310	+ 46
2	+ 24	20,5	1,340284	1,340261	+ 23
2	- 39	20,8	1,340284	1,340232	+ 53
3	+ 45	23,0	1,340066	1,340013	+ 53
4	+ 31	23,2	1,340066	1,339994	+ 72
5	+ 35	23,5	1,340033	1,339964	+ 69
5	+ 26	24,5	1,339900	1,339865	+ 35
5	+ 22	26,8	1,339672	1,339637	+ 35
3	+ 27	27,7	1,339492	1,339548	- 56
3	- 16	27,9	1,339528	1,339528	00
2	+ 60	31,0	1,339132	1,339221	- 89
0	+ 2	33,6	1,338912	1,338964	- 52
0	- 40	34,7	1,338807	1,338855	- 48
2	- 7				
3	- 78				
4	+ 6				
4	- 5				

T

$n\gamma = 1,342290 - 0,000099 T$

kohol 2 Glycerin.

n _y	D		T	Dichtigkeit		Δ
	ber.			beob.	ber.	
2	1,434510	+ 22	13,0	1,06478	1,06478	00
9	1,434411	+ 88	15,7	1,06278	1,06282	— 4
5	1,434262	+ 33	18,7	1,06077	1,06065	+ 12
3	1,433828	— 40	20,6	1,05923	1,05927	— 4
3	1,433332	+ 16	23,1	1,05750	1,05745	+ 5
3	1,433270	— 57	25,5	1,05564	1,05571	— 7
0	1,432619	— 49				
7	1,432402	— 35				
1	1,431172	+ 19				
3	1,430976	+ 2				
60 — 0,000310 T			D = 1,07420 — 0,000725 T			

kohol 0,998 Glycerin.

n _y	D		T	Dichtigkeit		Δ
	ber.			beob.	ber.	
3	1,416300	+ 6	20,5	0,98212	0,98211	+ 1
3	1,415728	+ 30	22,7	0,98042	0,98046	— 4
0	1,415695	— 5	25,3	0,97854	0,97851	+ 3
3	1,415292	+ 21				
6	1,415225	+ 20				
4	1,414348	— 64				
1	1,413376	+ 15				
1	1,413176	— 25				

Glycerin.

T	b	Δ	T	Dichtigkeit		Δ
				beob.	ber.	
16,4	1,3	— 35	15,2	0,92485	0,92486	— 1
17,4	1,3	+ 53	18,1	0,92253	0,92253	00
17,6	1,3	+ 52	20,3	0,92075	0,92076	— 1
18,6	1,3	+ 27	22,6	0,91896	0,91891	+ 5
18,8	1,3	+ 30	25,3	0,91672	0,91673	— 1
19,4	1,3	— 57				
20,0	1,3	— 15				
20,6	1,3	+ 57				
21,2	1,3	+ 29				
22,2	1,3	— 24				
22,8	1,3	— 19				
23,4	1,3	— 9				
24,3	1,3	— 23				
25,5	1,3	— 17				
25,8	1,3	+ 7				
26,2	1,3	— 16				
29,6	1,3	— 42				

$$n_a = 1,33 \text{ T}$$

$$D = 0,93710 - 0,000805 \text{ T}$$

T	T	n _γ		Δ
		beob.	ber.	
*15,0	15,9	1,371917	1,371878	+ 39
*15,8	16,0	1,371847	1,371838	+ 9
15,9	*16,4	1,371757	1,371680	+ 77
17,6	*16,5	1,371663	1,371639	+ 24
*18,5	17,8	1,371105	1,371127	— 22
18,7	18,4	1,370823	1,370860	— 37
*18,9	*19,4	1,370505	1,370496	+ 9
19,0	19,7	1,370398	1,370376	+ 22
20,1	20,8	1,369903	1,369942	— 39

$$n_g = 1,53 \text{ T}$$

$$n_a = 1,509257 - 0,000288 \text{ T}$$

32,9	1,49792	1,499702	+ 10	32,1
33,9	1,499535	1,499494	+ 41	33,3
34,3	1,499407	1,499379	+ 28	35,3
41,1	1,497417	1,497420	— 3	40,1

lenstoff benutzten Präparates liefs sich darstellen
gleichung

$$D = 0,81328 - 0,000850 T$$

gibt sich aus folgenden 4 Beobachtungen zwischen

	<i>D</i> beob.	<i>D</i> ber.	<i>A</i>
1	0,80048	0,80053	— 5
2	0,79766	0,79756	+ 10
3	0,79431	0,79439	— 8
4	0,79205	0,79204	+ 2

htungen von Hrn. Kopp ergeben für die Dichtig-
kohols in dem Temperaturintervall von 15° — 20°
ng $D = 0,809235 - 0,00085 T$

chnet man nach der Formel von Hrn. Kopp die
aturen 15°, 20°, 25° entsprechenden Dichtigkeiten,

	nach Kopp	nach der Formel
15°	0,79648	0,796485
20°	0,79224	0,792235
25°	0,78798	0,787985

polationsformel giebt diese Werthe bis auf 5 Ein-
r 6 Decimale wieder, wie die neben die Kopp'-
ten, aus obiger Interpolationsformel berechneten
en. Die aus meinen Versuchen abgeleitete Dich-
me ist also derjenigen, welche Hr. Kopp angiebt
, und ebenso ergibt sich aus beiden Beobachtun-
an innerhalb des Temperaturintervalls 15° — 25°
eiten bis auf die 5. Decimale genau durch eine
ung wiedergeben kann.

ng von Chlorzink.

stellen liefs, war so concentrirt wie möglich, sie erhielt eine
bestimmt wurde, ergaben den Gehalt der Lösung zu 71,81.

<i>n</i>	<i>A</i>	<i>T</i>	Dichtigkeit		<i>A</i>
			beob.	ber.	
1,522495	+ 27	18,0	1,94737	1,94741	— 4
1,522262	— 23	20,05	1,94505	1,94505	00
1,522000	+ 18	23,9	1,94063	1,94061	+ 2
1,521680	+ 55	25,95	1,94827	1,93825	+ 2
1,521505	+ 41	27,4	1,93659	1,93657	+ 2
1,521447	+ 36	31,1	1,93230	1,93231	— 1
1,521272	— 10				
1,521214	+ 17				
1,520632	+ 32				
1,520429	+ 14				
1,520399	— 51				
1,520169	— 73				
1,519444	+ 21				

nc. Chlorzinklösung.

T	A	T	Dichtigkeit		A	
			abgeh.	beob.		
18,7	4	— 39	19,75	1,66566	1,66572	— 6
19,2	0	— 5	21,8	1,66353	1,66349	+ 4
20,3	4	+ 54	26,0	1,65936	1,65932	+ 4
22,7	1	— 4	27,45	1,65792	1,65788	+ 4
24,2	7	— 20	31,3	1,65420	1,65426	— 6
24,6	2	— 3				
24,9	5	— 46				
25,1	8	+ 27				
25,7	0	+ 37				
26,6	4	— 4				
27,1	9	+ 28				
27,7	2	+ 5				
28,4	0	+ 29				
29,1	2	— 14				
30,8	5	— 24				
31,3	4	+ 23				
32,3	5	— 12				
33,2	5	— 10				
36,3						

$$n_D = 1,68519 - 0,000992 T$$

Chlorzinklösung.

17,6	4	+ 58	19,5	1,50732	1,50738	- 6
20,3	9	- 44	24,1	1,50338	1,50332	+ 6
20,9	7	+ 12	27,1	1,50078	1,50067	+ 6
21,5	7	- 26	31,1	1,49708	1,49714	- 6
22,7	2	+ 70				
23,1	1	- 16				
25,0	5	+ 24				
25,3	5	- 15				
27,7	8	+ 2				
28,3	9	- 59				
33,2						

$$n_D = 1,52457 - 0,000882 T$$

Chlorzinklösung.

$$n_D = 1,634066 - 0,000780 T$$

00

+ 42

hlenstoffs.

erdampfte ohne einen Rückstand zu hinterlassen

Δ	T	n _D		Δ
		beob.	ber.	
+ 20	6,9	1,686284	1,686278	+ 6
+ 28	7,7	1,685579	1,685592	— 13
+ 15	9,7	1,683852	1,683898	— 46
00	14,75	1,679647	1,679612	+ 35
+ 28	14,9	1,679515	1,679584	+ 31
00	15,2	1,679278	1,679239	+ 39
+ 18	15,2	1,679251	1,679239	+ 12
— 25	15,7	1,678803	1,678804	— 1
+ 21	15,9	1,678698	1,678634	+ 64
+ 35	15,95	1,678565	1,678592	— 27
+ 8	16,8	1,677825	1,677869	— 44
— 18	16,85	1,677799	1,677827	— 28
— 18	17,2	1,677588	1,677529	+ 59
— 31	17,2	1,677561	1,677529	+ 32
— 17	17,25	1,677508	1,677487	+ 21
— 17	17,9	1,676952	1,676934	+ 18
— 3	17,9	1,676926	1,676934	— 8
— 17	18,3	1,676582	1,676595	— 13
— 17	18,3	1,676555	1,676595	— 40
— 44	18,4	1,676460	1,676509	— 49
+ 25	18,45	1,676423	1,676467	— 44
— 44	18,75	1,676200	1,676212	— 12
+ 8	18,85	1,676106	1,676130	— 24
— 3	18,9	1,676080	1,676088	— 8
+ 11	18,9	1,676652	1,676088	— 36
— 13	18,95	1,676052	1,676046	+ 6
— 16	19,15	1,675874	1,675882	— 8
— 15	19,75	1,675390	1,675362	+ 28
+ 11	19,8	1,675310	1,675319	— 9
+ 11	20,1	1,675072	1,675064	+ 8
— 72	20,6	1,674590	1,674639	— 49
+ 55	20,8	1,674461	1,674469	— 8
+ 40	20,95	1,674355	1,674342	+ 13
+ 32	21,0	1,674249	1,674299	— 50
	21,25	1,674090	1,674087	+ 3
	21,5	1,673930	1,673874	+ 56

Die Brechungsexponenten des Schwefelkohlenstoffs in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur sind schon früher von den Hrn. Dale und Gladstone¹⁾ untersucht worden. In Bezug auf die Aenderung der Brechungsexponenten mit der Temperatur stimmen meine Versuche mit denen dieser Beobachter ziemlich gut überein. Für die Linien *A*, *D*, *H* des Sonnenspectrums erhalten die Hrn. Dale und Gladstone für 1° Temperaturzunahme zwischen 10° und 30° die Abnahme der Brechungsexponenten

<i>A</i>	<i>D</i>	<i>H</i>
0,000075	0,00082	0,00092

während meine Versuche für *C*, die rothe Wasserstofflinie, *F* die grüne Wasserstofflinie und die sehr nahe bei *G* liegende violette Wasserstofflinie zwischen 7° und 24° ergeben

<i>C</i>	<i>F</i>	<i>Hγ = G</i>
0,000780	0,00082	0,00085

Werthe, welche wie man sieht sehr gut zu den obigen passen.

Die von mir für die Brechungsexponenten selbst erhaltenen Werthe stimmen mit denen der Hrn. Dale und Gladstone nicht so gut überein, sie geben für *C* und *F* bei 15°

	D. u. Gl.	W.
<i>C</i>	1,6209	1,622366
<i>F</i>	1,6554	1,656776.

Dieselben weichen von den meinigen, welche zur Vergleichung daneben gestellt sind, schon in der dritten Decimale ab. Nach meinen Messungen würden die Werthe von *C* einer Temperatur von 16,87 und von *F* der Temperatur von 16,67 entsprechen, die beiden Werthen zugehörigen Temperaturen würden also um 0°,2 auseinander liegen.

Für die Temperatur von 20° hat kürzlich Hr. Hagen²⁾ den Brechungsexponenten des Schwefelkohlenstoffs bestimmt; die von ihm gefundenen Werthe mit den meinigen zusammengestellt sind

1) Dale und Gladstone, *Philosoph Transact. for* 1858, p. 887.

2) Hagen. Diese Annalen Juniheft 1865, Bd. 131.

	Hagen	W.
$n\alpha$	1,61736	1,61846
$n\beta$	1,65234	1,65267
$n\gamma$	1,67482	1,67515.

Mit Ausnahme des ersten stimmen somit diese Werthe bis auf 3 Einheiten in der 4. Decimale überein, der erste weicht dagegen um 11 Einheiten der 4. Decimale ab. Für die Dichtigkeit seines Schwefelkohlenstoffs findet Hr. Hagen 1,26394, während ich für den meinigen den nur wenig kleinern Werth 1,26354 finde.

Trotz des geringen Unterschiedes in der Dichtigkeit wird sich diese Verschiedenheit wohl durch die Verschiedenheit der Präparate erklären lassen.

Betreffs der Lichtbrechung im Schwefelkohlenstoff hat vor einiger Zeit Hr. Lewis Rutherford¹⁾ eine eigenthümliche Erscheinung beobachtet. Derselbe hat darauf aufmerksam gemacht, daß zuweilen ein Schwefelkohlenstoffprisma keine scharfen Bilder der Lichtlinien giebt, selbst wenn es lange in einem gleichmäßig erwärmten Raume gestanden hat, und will dann gefunden haben, daß sich der Schwefelkohlenstoff in Schichten verschiedenen Brechungsvermögens schichte, so daß die untern Schichten einen größern Brechungsexponenten haben als die obern. Für die verschiedenen mit Vorsicht abgelassenen Schichten einer Flasche, welche 2 Tage gestanden hatte, erhielt Rutherford als Brechungsexponenten von D

obere Schicht	1,62137
Schicht am Boden	1,62376.

Ich habe etwas derartiges bei dem zu den mitgetheilten Messungen benutzten Präparate nicht beobachten können, im Gegentheil, ich habe die zu verschiedenen Zeiten beobachteten Brechungsexponenten ganz genau gleich gefunden. Nachdem die Flasche mit Schwefelkohlenstoff mehrere Tage

1) Lewis Rutherford. *American Journal of Science and Arts* vol. XXX. Fresenius Zeitschrift für anal. Chemie 5. Jahrgang. 3. und 4. Heft, S. 331.

ruhig gestanden, wurde der Schwefelkohlenstoff vorsichtig abgossen, so daß dabei wesentlich die obern Schichten in das Prisma kamen, und der Brechungsexponent des Schwefelkohlenstoff gemessen. Nachdem die Flasche dann wieder längere Zeit ruhig gestanden, wurde der größte Theil des Schwefelkohlenstoffs vorsichtig abgossen und so ziemlich das letzte in der Flasche in das Prisma gebracht. Die gefundenen Brechungsexponenten weichen aber von den früher erhaltenen nicht ab. Die in Tabelle XVI für $18^{\circ}35$, $20^{\circ}55$ und $20^{\circ}1$ für n_{α} , die für n_{β} bei $18^{\circ}5$ und $20^{\circ}25$, die für n_{γ} bei $18^{\circ}85$, $19^{\circ}75$ und $21^{\circ}55$ angegebenen Werthe sind in der zweiten Reihe erhalten.

Bei einem andern Präparate, welches in einer verschlossenen Flasche stehend sich im Laufe von 3 Monaten etwas gelblich gefärbt hatte, zeigte sich indeß etwas ähnliches, indem das mit demselben gefüllte Prisma niemals ein scharfes Bild der hellen Linien gab, das Prisma mochte noch so lange in gleichmäßiger Temperatur gestanden haben. Schütteln des Schwefelkohlenstoffs machte, wie auch Hr. Rutherford angiebt, das Bild für eine sehr kurze Zeit klar, sehr rasch wurde es aber wieder an den Rändern verwaschen und unklar. Im Sonnenspectrum ließen sich gar keine dunklen Linien mit diesem Schwefelkohlenstoff erkennen. So bedeutende Unterschiede in den Brechungsexponenten der verschiedenen Schichten, wie sie Hr. Rutherford angiebt, zeigten sich aber nicht, da sonst gar keine helle Linie mehr hätte sichtbar seyn können. Der Brechungsexponent dieses Präparates, bestimmt durch die Ablenkung der nach dem Schütteln scharf sichtbaren hellen Linien, wich sogar von den Brechungsexponenten des andern Präparates gar nicht merklich ab.

Die Dichtigkeit des Schwefelkohlenstoffs läßt sich innerhalb der Temperaturgränzen, in denen die Brechungsexponenten beobachtet wurden, darstellen durch die Gleichung

$$D = 1,29366 - 0,001506 \, T$$

wie folgende Beobachtungen zeigen

<i>T</i>	<i>D</i> beob.	<i>D</i> berech.	<i>Δ</i>
11°,5	1,27634	1,27636	— 2
13,8	1,27293	1,27288	+ 5
18,8	1,26687	1,26690	— 3
21,6	1,26112	1,26112	00.

Berechnet man nach den Formeln des Hrn. Pierre die Dichtigkeit des Schwefelkohlenstoffs für die Temperatur 12° 18° 24°, so erhält man

12°	1,275348	1,275353
18	1,266413	1,266406
24	1,257501	1,257506

Dieselben lassen sich ebenfalls bis auf 7 Einheiten in der 6. Decimale darstellen durch die lineare Gleichung

$$D = 1,293187 - 0,001487 \, T$$

wie die zur Vergleichung neben die Pierre'schen gesetzten aus dieser Gleichung abgeleiteten Zahlen zeigen.

Die aus meinen Versuchen berechnete dem Temperaturzuwachs von 1° zwischen 12° und 24° entsprechende Dichtigkeitsabnahme weicht also von derjenigen, welche aus den Formeln des Hrn. Pierre sich ergibt, um 19 Einheiten auf der 6. Decimale ab, ein Unterschied, welcher innerhalb des von mir benutzten Temperaturintervalls die Dichtigkeit um etwa 2 Einheiten auf der vierten Decimale weniger abnehmen lassen würde, als es nach meinen Versuchen der Fall ist.

Für die Temperatur von 20° ist die Dichtigkeit des Schwefelkohlenstoffs nach

Hagen	Wüllner	Pierre
1,26394	1,26354	1,26344

so daß also die aus meinen Versuchen sich ergebende Dichtigkeit zwischen die Angabe der beiden andern Beobachter fällt.

Tabelle XVII.

Brechungsexponenten der Mischung 1 Alkohol 3,955 Schwefelkohlenstoff.

T	n α		T	n β		Δ	n γ		T	Δ	A
	beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.			
16,05	1,540378	1,540394	16,05	1,565637	1,565651	+ 6	1,582080	1,582015	16,0	+ 6	+ 65
16,2	1,540285	1,540291	16,10	1,565577	1,565595	- 18	1,582050	1,582015	16,0	- 18	+ 35
16,3	1,540223	1,540223	16,15	1,565577	1,565559	+ 18	1,580624	1,580665	17,8	+ 18	- 41
17,5	1,539417	1,539400	17,60	1,564489	1,564515	- 26	1,580088	1,580140	18,5	- 26	- 52
18,2	1,538952	1,538935	18,05	1,564157	1,564191	- 34	1,579970	1,579953	18,75	- 34	+ 17
18,3	1,538890	1,538867	18,4	1,563915	1,563940	- 25	1,579850	1,579840	18,9	- 25	+ 10
19,2	1,538239	1,538257	19,05	1,563491	1,563471	+ 20	1,579215	1,579277	19,65	+ 20	- 62
19,35	1,538140	1,538155	19,5	1,563158	1,563147	+ 11	1,579076	1,579090	19,9	+ 11	- 14
20,4	1,537494	1,537443	20,15	1,562673	1,562679	- 6	1,578362	1,578303	20,95	- 6	+ 59
20,55	1,537339	1,537341	20,7	1,562340	1,562283	+ 57	1,577824	1,577815	21,6	+ 57	+ 9
22,2	1,536159	1,536223	21,9	1,561460	1,561419	+ 41	1,576690	1,576727	23,05	+ 41	- 37
22,5	1,535972	1,535951	22,85	1,560702	1,560735	- 32	1,576481	1,576465	23,4	- 32	+ 16
23,85	1,535103	1,535104	23,65	1,560156	1,560159	- 3				- 3	

n α = 1,551274 — 0,000678 T

n β = 2,577187 — 0,000720 T

n γ = 1,594015 — 0,000750 T

Dichtigkeit der Mischung 1 Alkohol 3,955 Schwefelkohlenstoff.

T	beob.	ber.	Δ
13,6	1,13044	1,13046	- 2
17,4	1,12526	1,12524	+ 2
22,45	1,11831	1,11831	00
24,9	1,11492	1,11494	- 2

D = 1,14913 — 0,001373 T

Tabelle XVIII.

Brechungsexponenten der Mischung 1 Alkohol 2,12836 Schwefelkohlenstoff.

T	n α		T	n β		T	n γ		Δ
	beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.	
16,4	1,502229	1,502211	16,4	1,523183	1,523179	16,4	1,536501	1,536540	-39
16,5	1,502069	1,502045	16,5	1,523089	1,523081	16,5	1,536469	1,536471	-2
16,7	1,502006	1,502023	16,6	1,523026	1,523047	16,5	1,536439	1,536437	+2
16,8	1,501973	1,501960	17,4	1,522522	1,522520	16,6	1,536408	1,536404	+4
17,45	1,501557	1,501553	17,9	1,522176	1,522191	17,3	1,535848	1,535924	-76
17,7	1,501365	1,501397	18,35	1,521893	1,522176	18,0	1,535444	1,535447	-3
17,85	1,501268	1,501303	18,4	1,521861	1,521862	18,2	1,535289	1,535315	-26
18,5	1,500915	1,500896	18,8	1,521577	1,521588	18,9	1,534821	1,534834	-13
18,7	1,500755	1,500771	19,3	1,521263	1,521260	19,2	1,534635	1,534634	+1
19,55	1,500210	1,500240	20,0	1,520759	1,520778	19,2	1,533981	1,533955	+26
19,85	1,500049	1,500021	20,6	1,520411	1,520422	20,4	1,533857	1,533819	+38
20,8	1,499439	1,499456	21,3	1,519970	1,519951	21,5	1,533140	1,533068	+72
21,05	1,499310	1,499300	22,0	1,519528	1,519488	21,8	1,532921	1,532867	+54
22,25	1,498539	1,498549	22,85	1,518928	1,518929	23,1	1,531955	1,531984	-29
22,6	1,498314	1,498329	23,95	1,518202	1,518204				
24,1	1,497414	1,497390	+24						

$$n\alpha = 1,512477 - 0,000626 T \quad n\beta = 1,533987 - 0,000659 T \quad n\gamma = 1,547691 - 0,000680 T$$

Dichtigkeit der Mischung 1 Alkohol 2,12836 Schwefelkohlenstoff.

T	beob.	ber.	Δ
15,0	1,06070	1,06072	-2
18,5	1,05633	1,05620	+13
22,4	1,05109	1,05115	-6
25,0	1,04777	1,04778	-1
27,9	1,04401	1,04403	-2

$$D = 1,08013 - 0,001294 T$$

Tabelle XIX.

Brechungsexponenten der Mischung 1 Alkohol 1,03111 Schwefelkohlenstoff.

T	n α		T	n β		Δ	T	n γ		Δ
	beob.	ber.		beob.	ber.			beob.	ber.	
16,5	1,456490	1,456455	+ 35	1,472550	1,472503	+ 47	16,3	1,482590	1,482589	+ 1
16,8	1,456257	1,456287	- 30	1,472189	1,472243	- 54	16,7	1,482302	1,482294	+ 8
17,4	1,455924	1,455951	- 27	1,471860	1,471896	- 36	17,5	1,481873	1,481881	- 8
18,1	1,455558	1,455559	- 1	1,471564	1,471549	+ 15	17,9	1,481645	1,481644	+ 1
18,25	1,455424	1,455465	- 41	1,471302	1,471318	- 16	18,5	1,481286	1,481291	- 5
19,3	1,454926	1,454887	+ 39	1,470907	1,470913	- 6	18,7	1,481123	1,481173	- 50
19,5	1,454792	1,454775	+ 17	1,470611	1,470571	+ 40	18,9	1,481058	1,481054	+ 4
20,55	1,454226	1,454187	+ 39	1,470216	1,470220	- 4	19,9	1,480503	1,480468	+ 35
20,85	1,454026	1,454019	+ 7	1,469722	1,469756	- 34	20,1	1,480373	1,480347	+ 26
22,1	1,453326	1,453319	+ 7	1,469328	1,469326	+ 2	21,3	1,479655	1,479640	+ 15
22,4	1,453160	1,453151	+ 9	1,468900	1,468833	+ 67	21,7	1,479426	1,479462	- 36
24,2	1,452126	1,452141	- 17	1,468208	1,468140	+ 68	22,95	1,478675	1,478666	+ 9
24,25	1,452092	1,452115	- 23	1,467549	1,467562	- 13	23,5	1,478381	1,478341	- 40
24,6	1,451892	1,451919	- 27	1,466981	1,466984	+ 4	25,2	1,477302	1,477338	- 36
26,25	1,451024	1,450995	+ 29				25,65	1,477075	1,477073	+ 2

$$n\alpha = 1,455695 - 0,000560 T \quad n\beta = 1,481953 - 0,000578 T \quad n\gamma = 1,492206 - 0,000590 T$$

Dichtigkeit der Mischung 1 Alkohol 1,03111 Schwefelkohlenstoff.

T	Δ	
	beob.	ber.
16,9	0,97538	0,97543
20,0	0,97183	0,97177
23,7	0,96746	0,96742
27,2	0,96326	0,96329

$$D = 0,99533 - 0,001178 T$$

Die Brechungsexponenten der Mischungen aus Alkohol und Schwefelkohlenstoff wurden sofort nach Herstellung der Gemische untersucht, wie auch sofort die Mischungen in die Gläschen zur Bestimmung der Dichtigkeit eingefüllt wurden. Wie nothwendig das erstere ist, zeigten mehrere Versuchsreihen mit denselben Mischungen, welche über Nacht in übrigens wohl verschlossenen Flaschen gestanden hatten. Die Brechungsexponenten waren dann immer sehr beträchtlich kleiner, ja kleiner als nach der geringen Gewichtsabnahme der Flaschen erwartet werden konnte. Dafs eine geringe Abnahme eintreten mufste, ergibt sich aus der Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs, der beträchtlich flüchtiger ist als der Alkohol; die starke Abnahme kann aber dadurch allein nicht erklärt werden. So fanden sich z. B. für die Mischung 1 Alkohol 2,12836 Schwefelkohlenstoff, nachdem sie über Nacht gestanden, die Brechungsexponenten im Mittel bei allen Temperaturen um 0,00330 kleiner, obwohl die Flasche bei etwa 12 Gr. Inhalt nur wenig mehr als ein Centigramm verloren. Einige der beobachteten Werthe zusammengestellt mit den zuerst genommenen, in Tabelle XVIII mitgetheilten, folgen hier

T	$n\alpha$ später	$n\alpha$ anfangs	Δ
16,5	1,501781	1,502148	— 367
19,6	1,499921	1,500209	— 288
22,7	1,497928	1,498266	— 338
T	$n\beta$ später	$n\beta$ anfangs	Δ
16,5	1,522775	1,523115	— 340
19,45	1,520884	1,521261	— 377
23,9	1,517949	1,518235	— 286
T	$n\gamma$ später	$n\gamma$ anfangs	Δ
16,5	1,536189	1,536471	— 282
19,25	1,534217	1,534600	— 383
24,0	1,531080	1,531371	— 291

Eine andere Portion desselben Gemisches hatte mehrere Tage in einer Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel gestanden; es enthielt anfangs 12,7003 Gr. Gemisch und hatte

dann durch Verdunstung 0,006 Gr. verloren, die Brechungsexponenten hatten um 0,0002 abgenommen

T	$n\alpha$ später	$n\alpha$ anfangs	Δ
17,15	1,501553	1,501741	—188
19,4	1,500120	1,500334	—214
T	$n\beta$ später	$n\beta$ anfangs	Δ
17,45	1,522281	1,522490	—209
19,7	1,520884	1,521100	—216

Diese Abnahmen sind jedenfalls viel bedeutender, als dafs sie allein durch die stärkere Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs erklärt werden könnten. Denn nähme man in dem letzten Falle an, dafs alles verdunstete Schwefelkohlenstoff wäre, so würde das Gemisch auf 1 Alkohol dann nach 2,1269 anstatt 2,1283 Schwefelkohlenstoff haben. Woher diese Veränderung rührt, weifs ich nicht zu sagen. Dafs diese Unterschiede indess nicht etwa Beobachtungsfehlern zuzuschreiben sind, ergiebt sich einmal aus ihrer Regelmässigkeit, dann aber auch aus ihrer Gröfse, welche die Gränze der Fehler, wie sofort nachgewiesen wird, weit überschreiten.

4.

Ehe ich zur Besprechung des in den mitgetheilten 19 Tabellen enthaltenen Beobachtungsmaterials schreite, ist es nothwendig die Genauigkeitsgränze desselben festzustellen, und die Gröfse der Beobachtungsfehler zu bestimmen.

Die in den Tabellen angegebenen Werthe bedeuten die Brechungsexponenten der im Wasserstoffspectrum vorhandenen hellen Linien für bestimmte Temperaturen; die Fehler in den Messungen sind daher zweierlei Art, Fehler in den zur Bestimmung des Brechungsexponenten nothwendigen Winkelmessungen und dann Fehler in der Temperaturbestimmung.

Die Winkelmessungen bestehen in Messung des brechenden Winkels des Prismas und in Messung des Minimums der Ablenkung, beide Messungen geschehen an dem grofsen Theilkreise des Spectrometers, indem zur Messung des brechenden Winkels das Ocularfernrohr auf einen seitlichen,

mit dem drehbaren Theilkreise nicht verbundenen festen Arm gelegt wird. Auch bei der Messung des brechenden Winkels geschieht somit die Ablesung der gemessenen Winkel auf $10''$. Die bei diesen Messungen vorkommenden Fehler können aus etwaigen Fehlern des Instruments nicht genauer Einstellung des Fadenkreuzes auf die Mitte der hellen Linien und nicht genauer Ablesung an den Nonien herführen.

Dafs die Fehler des Instruments in den angeführten Messungen durchaus zu vernachlässigen sind, ergab sich daraus, dafs für den brechenden Winkel eines Flintglasprismas sich immer derselbe Werth im Mittel aus mehreren Messungen ergab, während der Theilkreis an verschiedenen Stellen zu diesen Messungen benutzt wurde.

Ein Fehler in der Ablesung konnte dadurch entstehen, dafs gerade kein Theilstrich des Nonius genau mit einem Theilstriche der Haupttheilung coïncidirte, man also zweifelhaft seyn konnte, welcher von den Theilstrichen des Nonius dem betreffenden der Haupttheilung am nächsten stand, welchen man also ablesen sollte. Wurde einfach der scheinbar nächstliegende Haupttheilstrich genommen, so konnte dadurch im schlimmsten Falle ein Fehler von $5''$ begangen werden. Wenn dieser Fall eintrat, wurde indess gewöhnlich, um den Fehler möglichst klein zu machen, nicht der Winkel mit den vollen $10''$ genommen, sondern wurden $5''$ geschätzt. Um indess in der Schätzung der Fehler nicht zu niedrig zu greifen, nehme ich den hierdurch bei der Messung eines einzelnen Winkels möglichen Fehler zu $5''$ an. Der Fehler, welcher bei Einstellung des Fadenkreuzes auf die helle Linie gemacht werden kann, ist nicht viel gröfser. Wie in §. 2 erwähnt wurde, war bei den Messungen der Spaltöffnung eine solche Breite gegeben, dafs das helle Bild derselben doppelt so breit, als der Abstand der beiden vertikalen Fäden des Fadenkreuzes war; alsdann liefs sich ein Unterschied in den lichten Streifen aufserhalb der Fäden am sichersten erkennen. Um den trotzdem bei einer einzelnen Einstellung möglichen Fehler zu bestimmen, wurde ent-

weder ohne Einschaltung eines Prismas oder nach Vorsetzung eines Flintglasprismas mehrfach auf dieselbe helle Linie eingestellt. Die einzelnen Einstellungen differirten dann nie mehr als 10" von einander, so daß man 5" als den möglichen Fehler der Einstellung annehmen kann.

Diese beiden Fehler sind die bei Messung des brechenden Winkels allein möglichen; da nun bei dieser Messung zwei Einstellungen und Ablesungen erforderlich sind, so würde eine einzelne Messung den brechenden Winkel im ungünstigsten Falle um 20" unrichtig liefern können, ein Unterschied, den ich indess bei wiederholten Messungen desselben Winkels nie gefunden habe. Da außerdem der brechende Winkel immer als Mittel aus mehreren Messungen genommen wurde, welche fast nie um mehr als 10" von einander differirten, so glaube ich annehmen zu können, daß die brechenden Winkel nie um 10" unrichtig angegeben sind, ein Fehler, der die 5. Decimale der Brechungsexponenten um ungefähr 2 Einheiten affiriren würde. Da aber, wie gesagt, die brechenden Winkel stets aus mehreren Messungen, wenigstens 3, erhalten wurden, die häufig gar nicht differirten, so glaube ich als größten durch Ungenauigkeit des brechenden Winkels erhaltenen Fehler eine Einheit auf der 5. Decimale annehmen zu dürfen.

Die Messung der Ablenkung bedingt ebenfalls 2 Messungen, die Bestimmung der Richtung des unabgelenkten und die Richtung des abgelenkten Lichtes. Erstere Richtung wird wieder als Mittel aus mehreren Messungen genommen und dadurch der bei einer einzelnen Messung mögliche Fehler auf höchstens 5" herabgebracht, die Messung der Ablenkung geschieht aber jedesmal nur einmal, bei dieser kann also der ganze Fehler von 10" vorkommen.

Bei der Messung der Ablenkung wäre nun noch dadurch ein Fehler möglich, daß die Stellung des Prismas, welche dem Minimum der Ablenkung entspricht, nicht erreicht ist. Um zu untersuchen ob ein merkbarer Fehler dadurch entstanden ist, wurde mehrfach mit einem Glasprisma oder auch mit dem Flüssigkeitsprisma, welches die Temperatur der Um-

gebung hatte, die Richtung des gebrochenen Strahles bestimmt, nachdem jedesmal das Prisma neu auf die Minimumstellung gedreht war. Die Unterschiede in den verschiedenen Einstellungen überstiegen dabei niemals den Werth von $10''$, so dafs durch eine etwaige Abweichung von der Minimumstellung kein merklicher Fehler entstanden ist.

Der bei Messung der Ablenkung entstandene Fehler kann also im ungünstigsten Falle $15''$ betragen. Der dadurch in den Brechungsexponenten entstehende Fehler hängt von der Gröfse der Ablenkung ab, er ist um so kleiner, je gröfser dieselbe ist, je gröfser also unter sonst gleichen Umständen der brechende Winkel des Prismas ist. Bei Ablenkungen von 40° etwa beträgt der dadurch entstehende Fehler ungefähr 0,000045, bei solchen von 25° ungefähr 0,000052, und bei Ablenkungen von 54° ungefähr 0,000043. Das sind etwa die Gränzen der mit meinem Prisma beobachteten Ablenkungen. Bei dem anfänglich benutzten Prisma, dessen brechender Winkel nur etwas mehr als $49^\circ 40'$ betrug, ist der Einfluss dieses Fehlers gröfser, dort afficirt er die Brechungsexponenten um circa 7 Einheiten in der 5. Decimale.

Der durch die Winkelmessungen bedingte Fehler kann also im ungünstigsten Falle bei den Messungen mit dem Prisma, dessen brechender Winkel fast 60° beträgt, bei dem Alkohol 0,000062, bei dem Schwefelkohlenstoff 0,000053, im Allgemeinen also zwischen 5 und 6 Einheiten auf der 5. Decimale betragen, die mit dem kleinen Prisma gemessenen Brechungsexponenten des Glycerins a und seiner Gemische mit Wasser würden im ungünstigsten Falle bis zu 8 Einheiten auf der 5. Decimale unrichtig seyn können.

Hierzu kommt nun noch ein Fehler, welcher durch Ungenauigkeit der Temperaturbestimmung eintreten kann. Da man an der Schärfe der Lichtlinie ganz sicher sieht, ob die Temperatur der Flüssigkeit im Prisma überall dieselbe ist, und da zwischen dem Einstellen des Fadenkrenzes und der Beobachtung des Thermometers nur eine Sekunde vergeht, so ist die Genauigkeit der Temperaturbestimmung nur bedingt durch die Feinheit der Theilung des Thermometers. Wie

nun in §. 2 erwähnt, waren die bei den Versuchen benutzten Thermometer in $0^{\circ},1$ getheilt, und die Theilung des zu den Versuchen mit Schwefelkohlenstoff benutzten Thermometers so groß, daß man auf $0^{\circ},05$ ablesen konnte. Ich rechne daher sehr hoch, wenn ich bei den ersten Messungen als Genauigkeitsgränze $0^{\circ},1$, bei den letzten $0^{\circ},05$ annehme. Dadurch würde bei den Gemischen aus Glycerin und Wasser eine Unsicherheit von 0,00002 bis 0,00003, bei den Gemischen aus Glycerin und Alkohol eine Unsicherheit von 0,00003 bis 0,00004, bei den Chlorzinklösungen 0,000025 bis 0,00003 und bei den Gemischen aus Schwefelkohlenstoff und Alkohol eine Unsicherheit der einzelnen Werthe von 0,00003 bis 0,00004 entstehen.

Alles zusammengefaßt würde sich hiernach die Unsicherheit ergeben für die Brechungsexponenten der Gemische aus Glycerin und Wasser auf etwas mehr als eine Einheit in der 4. Decimale, für die übrigen Gemische etwa auf 9 Einheiten in der 5. Decimale. Da man nun ein Prisma von mehr als 60° brechendem Winkel wohl nicht füglich anwenden kann, so würde letzteres überhaupt die Gränze seyn, bis auf welche man mit einem $10''$ gehenden Spectrometer die Brechungsexponenten von Flüssigkeiten bestimmen kann, sobald man nicht ganz constante Temperaturen hat, und bei diesen die Messungen mehrfach wiederholen kann.

Für die hier vorliegende Untersuchung sind indess die in Betracht kommenden Beobachtungsfehler nicht ganz so groß. Wie in §. 1 erwähnt wurde, sind zur Prüfung der Frage, ob der Quotient aus dem um eins verminderten Brechungsexponenten und der Dichtigkeit constant ist, zunächst die für die verschiedenen Temperaturen erhaltenen Brechungsexponenten, also die in jeder einzelnen Tabelle enthaltenen Brechungsexponenten mit einander zu vergleichen. Für diese ist aber für alle ein etwa bei Bestimmung des brechenden Winkels und der Richtung des unabgelenkten Lichtes begangener Fehler derselbe, welcher alle Werthe um dieselbe Größe zu groß oder zu klein machen, in dem Verhältnisse derselben zu einander aber nichts ändern würde.

Für diese Vergleichung kommt daher nur die Unsicherheit der Bestimmung der Richtung des gebrochenen Lichtstrahls und der Temperatur in Betracht, wodurch nach dem vorigen die Unsicherheit der für die Glycerinmischungen gefundenen Werthe bis auf etwa 8 bis 9, die der übrigen bis auf 7 bis 8 Einheiten in der 5. Decimale steigen kann.

Berechnet man dann aus den sämtlichen einer Substanz angehörigen Brechungsexponenten denselben für irgend eine Temperatur und benutzt die so gefundenen Werthe um die Brechungsexponenten der verschiedenen Gemische zu vergleichen, so sind in dem so gefundenen Werthe die bei der vorigen Betrachtungsweise in Betracht kommenden Fehler gerade so auf ein Minimum reducirt, wie wenn man aus vielen dieser Temperatur entsprechenden Werthen das Mittel nimmt. Die Ungenauigkeiten des so erhaltenen Werthes, es sind in den Tabellen die als berechnet angegebenen Werthe, übersteigen wohl kaum die durch die Bestimmung des brechenden Winkels und der Richtung des unabgelenkten Lichtes bedingten Fehler; es ist nach dem vorigen hochgeschätzt, wenn man die Unsicherheit auf 0,00004 annimmt.

Die Sicherheit in der Bestimmung der Brechungsexponenten von Flüssigkeiten erstreckt sich somit nur auf die 4. Decimale; es wird sich indeß zeigen, daß diese vollkommen ausreicht die vorliegenden Fragen zu entscheiden.

Betreffs der Genauigkeitsgränze der Dichtigkeitsbestimmungen brauche ich nach Darlegung der zu denselben angewandten Methode wohl nichts mehr hinzuzufügen; es er giebt sich aus derselben, daß bei den Dichtigkeiten nur die 5. Decimale unsicher ist.

5.

Um die Abhängigkeit der Brechungsexponenten von der Temperatur darzustellen, wurde mit Benutzung sämtlicher beobachteter Werthe für dieselben eine Interpolationsformel berechnet; anfänglich nach der Methode der kleinsten Quadrate, dann aber als sich herausstellte, daß sich die Brechungsexponenten durch eine lineare Gleichung von der Form

$$n = n^0 - b \cdot T$$

darstellen ließen, nach einer vereinfachten Methode. Bei derselben wurde aus einer Anzahl von Werthen b nach der Gleichung

$$b = \frac{n_t - n_{t'}}{t' - t}$$

berechnet, aus den so für b gefundenen Werthen das Mittel genommen, und mit diesem b aus allen beobachteten Brechungsexponenten nach der Gleichung

$$n_0 = n + b \cdot T$$

n_0 berechnet und dann aus allen Werthen für n_0 das Mittel genommen.

Die so erhaltenen Interpolationsformeln sind in den Tabellen unter den betreffenden Columnen und die nach denselben berechneten Werthe in den Tabellen als die berechneten Brechungsexponenten mitgetheilt. Die in den mit Δ überschriebenen Spalten enthaltenen Zahlen geben die Unterschiede zwischen den direkt beobachteten und den so berechneten Werthen an. Eine Betrachtung dieser Differenzen zeigt, daß im vorigen §. die Beobachtungsfehler richtig geschätzt sind, und zugleich, daß die angegebenen Interpolationsformeln die beobachteten Brechungsexponenten mit einer solchen Genauigkeit wiedergeben, daß wir bei den folgenden Untersuchungen anstatt der direkt beobachteten Werthe die aus den Interpolationsformeln berechneten benutzen dürfen. Der Einfachheit und Kürze wegen wird das geschehen.

Aus den mitgetheilten Zahlen ergibt sich nun zunächst, daß die Brechungsexponenten der Flüssigkeiten ziemlich rasch mit der Temperatur abnehmen, und daß diese Abnahme innerhalb der angewandten Temperaturgränzen der Temperaturzunahme proportional ist, wie sich das auch schon aus den frühern Versuchen, besonders der Hrn. Dale und Gladstone und Landolt, ergeben hat.

Eine Betrachtung der einer und derselben Substanz angehörigen Brechungsexponenten der verschiedenen Strahlen zeigt dann weiter, daß die Brechungsexponenten der stär-

ker brechbaren Strahlen rascher abnehmen als die der weniger brechbaren Strahlen, somit daß die Dispersion mit steigender Temperatur abnimmt. Diese Abnahme der Dispersion ist für die verschiedenen Substanzen eine verschiedene, und dabei zeigt sich, daß im Allgemeinen auch die Dispersion um so stärker abnimmt, je stärker die Brechungsexponenten selbst abnehmen. Es zeigt sich das sowohl, wenn wir die Brechungsexponenten der einzelnen Substanzen, wie Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Glycerin mit einander vergleichen, als auch wenn wir die Brechungsexponenten der Gemische mit denen ihrer Bestandtheile zusammenstellen. Auch diese Sätze ergeben sich schon aus den Versuchen der soeben genannten Beobachter.

6.

Wenn überhaupt eine allgemeine Beziehung zwischen Brechungsexponenten und Körperdichte derart besteht, daß die Aenderungen der Brechungsexponenten und Körperdichten einander proportional seyn sollen, so kann diese Beziehung nur bestehen für den von der Wellenlänge unabhängigen Theil des Brechungsexponenten, da die Brechungsexponenten selbst sich in verschiedener Weise ändern. Um jene Beziehung prüfen zu können ist es deshalb zunächst erforderlich aus den beobachteten Werthen jenen von der Wellenlänge unabhängigen Theil, also die Constanten einer oder der andern Dispersionsformel zu berechnen.

Für die Substanzen, welche nur geringe Dispersion zeigen, genügt eine Formel mit 2 Constanten. Ich wählte die einfache Cauchy'sche Formel

$$n_{\lambda} = A + \frac{B}{\lambda^2},$$

da dieselbe zur Rechnung die bequemste ist, und da für die erwähnten Substanzen diese Formel vollständig ausreichte. Letzteres ergab sich daraus, daß zunächst aus den beobachteten Werthen n_{α} und n_{γ} die Constante B berechnet wurde, und mit diesem Werthe von B dann aus n_{α} und n_{β} der Werth von A berechnet wurde; aus den drei sich so für A ergebenden Werthen wurde dann das Mittel genommen.

Die Unterschiede zwischen diesem Mittel und den direct gefundenen Werthen für A erreichen nur einmal 0,00008, in allen übrigen Fällen sind sie viel kleiner.

Für Schwefelkohlenstoff und dessen Gemische mit Alkohol reicht diese Formel zur Bestimmung von A nicht aus. Berechnet man nach derselben aus n_α und n_γ von B und A und mit diesen Werthen dann n_β , so zeigen sich Unterschiede, welche bei Schwefelkohlenstoff bis zu 0,0022 steigen, also die möglichen Beobachtungsfehler weit überschreiten.

Ich versuchte dann zur Bestimmung von A die Formel von Hrn. Christoffel

$$n = \frac{n_0 \sqrt{2}}{\sqrt{1 + \frac{\lambda_0}{\lambda}} + \sqrt{1 - \frac{\lambda_0}{\lambda}}}$$

in welcher bekanntlich n_0 und λ_0 zwei zu bestimmende Constanten und n den der Wellenlänge λ entsprechende Brechungsexponent bedeutet. Die Constanten n_0 und λ_0 ergeben sich aus den Gleichungen

$$n_0^2 = 2 \cdot \frac{n_1^2 \cdot \frac{\lambda_1^2}{n_1^4} - n_2^2 \frac{\lambda_2^2}{n_2^4}}{\frac{\lambda_1^2}{n_1^4} - \frac{\lambda_2^2}{n_2^4}}$$

und

$$\lambda_0^2 = \lambda_1^2 \frac{n_0^2}{n_1^2} \left(2 - \frac{n_0^2}{n_1^2} \right)$$

worin n_1 , λ_1 und n_2 , λ_2 die Brechungsexponenten und Wellenlängen zweier Strahlen sind. Der Gröfse A der Cauchy'schen Formel entspricht in dieser Formel dann $\frac{n_0}{\sqrt{2}}$ da n für $\lambda = \infty$ diesen Werth erhält.

Aber auch die Formel von Christoffel gab die Beobachtungen nicht mit hinreichender Genauigkeit wieder. Wurden z. B. für Schwefelkohlenstoff aus den Brechungsexponenten des rothen und violetten Streifens die Constanten n_0 und λ_0 berechnet, und mit diesen Constanten dann der Brechungsexponent des grünen Streifens, so zeigte sich ein Unterschied von 0,009321. Es ergab sich nämlich aus den für die Temperatur 0° berechneten Werthen

$$n_{\alpha} = 1,634066 \qquad n_{\gamma} = 1,692148$$

$$\frac{n_0}{\sqrt{2}} = 1,597408 \qquad \lambda_0 = 999,112$$

$$n_{\beta} = 1,669397$$

während der beobachtete Werth von $n_{\beta} = 1,669076$ ist.

Aus den für 20° gefundenen Werthen

$$n_{\alpha} = 1,618466 \qquad n_{\gamma} = 1,675149$$

ergab sich

$$\frac{n_0}{\sqrt{2}} = 1,582573 \qquad \lambda_0 = 994,91$$

$$n_{\beta} = 1,653170; \quad n_{\beta} \text{ beob.} = 1,652676,$$

also ein gegen das beobachtete n_{β} um 0,000494 zu gröfser Werth.

Ich will damit keineswegs behaupten, dafs die Formel des Hrn. Christoffel unbrauchbar sey, um so mehr, da die beiden Linien α und γ im Spectrum doch immerhin noch ziemlich nahe beisammen liegen, und Hr. Christoffel selbst darauf aufmerksam macht ¹⁾, dafs man zur Berechnung der Constanten die Elemente zweier weit auseinanderliegender Strahlen wählen soll. Nur möchte ich mir die Bemerkung erlauben, dafs es nach dem, was wir bis jetzt von der Dispersion wissen, mir nicht möglich erscheint durch eine nur 2 Constanten enthaltende Formel die Dispersion allgemein wieder zu geben. Wäre das allgemein möglich, so würde daraus folgen, dafs wenn eine Substanz für 2 Strahlen dieselben Brechungsexponenten liefert, die Spectra beider Substanzen ganz identisch seyn müfsten; daraus würde sich weiter eine Beziehung zwischen den totalen und den partiellen Dispersionen eines Mittels ergeben, welche nach den bisherigen Versuchen mir nicht zu existiren scheint. Ich gedenke bei einer andern Gelegenheit auf diese Fragen zurück zu kommen.

Zur Berechnung der Constanten der Brechung für den Schwefelkohlenstoff und seine Gemische mit Alkohol wurde deshalb die Cauchy'sche Dispersionsformel bis zum dritten Gliede genommen, nämlich

1) Christoffel. Diese Annalen Bd. 124.

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

und aus den drei beobachteten Brechungsexponenten C und zur Controle der Rechnung aus den beiden Gleichungen für B und den dreien für A , B und A berechnet. Dafs diese Formel die Beobachtungen bis auf die letzte Decimale wiedergiebt, ist selbstverständlich.

Die zu den Rechnungen benutzten Werthe für die Wellenlängen habe ich den vor kurzem mitgetheilten Messungen des Hrn. Ångström¹⁾ entnommen. Die beiden Linien $H\alpha$ und $H\beta$ entsprechen genau den Linien C und F des Sonnenspectrums, während die Linie $H\gamma$ einer nahe bei G liegenden entspricht, welche Hr. Ångström in seiner Tabelle als dem Wasserstoff angehörig bezeichnet, wie ich mich durch Vergleichung der Linien mit einem Flintglasprisma überzeuge. Ich erhielt nämlich als Brechungsexponenten mit diesem Prisma, dessen brechender Winkel $60^\circ 2' 00''$ betrug.

$C = H\alpha$	$E = H\beta$	$H\gamma$	G
1,743355	1,772210	1,790564	1,791850

Als Wellenlängen giebt Ångström an, in $\frac{1}{10000000}$ par. Zoll für

$C = H\alpha$	$F = H\beta$	G
2426,29	1797,27	1592,34.

Berechnet man nun nach der Cauchy'schen Formel aus F und G den Werth von $H\gamma$, so erhält man 1603,6, während Ångström für die bei G liegende dem Wasserstoff angehörige Linie 1604,3 angiebt.

Die von mir den Berechnungen zu Grunde gelegten Werthe für die Wellenlängen sind daher

$$H\alpha = 2426,3 \quad H\beta = 1797,3 \quad H\gamma = 1604,3$$

Werthe, welche mit den von Hrn. Plücker früher angegebenen fast identisch sind.

Nachfolgend sind die auf diese Weise erhaltenen Werthe für die Constanten der Cauchy'schen Formel mitgetheilt, zusammen mit den aus denselben sich ergebenden

1) Ångström. Diese Annalen Bd. 123, S. 489.

Werthen für die Brechungsexponenten bei 0°, neben denen zur Vergleichung die aus den Beobachtungen sich ergebenden Werthe; es sind die Constanten der Interpolationsformeln, angeführt sind

I. Mischungen aus Glycerin und Wasser.

1. Glycerin σ .

$$A = 1,443978 - 0,0002633 T; B = 54361,39 - 9,1490 T$$

n_d		
beob.	ber.	Δ
1,453177	1,453210	- 33

n_β		
beob.	ber.	Δ
1,460868	1,460804	+ 64

n_γ		
beob.	ber.	Δ
1,465064	1,465097	- 33

2. Mischung 1 Wasser 3,7 Glycerin.

$$A = 1,417306 - 0,0002294 T; B = 52280,640 - 9,1444 T$$

n_d		
beob.	ber.	Δ
1,426172	1,426186	- 14

n_β		
beob.	ber.	Δ
1,433518	1,433490	+ 28

n_γ		
beob.	ber.	Δ
1,437604	1,437618	- 14

3. Mischung 1 Wasser 1 Glycerin.

$$A = 1,381627 - 0,0001833 T; B = 47922,400 - 9,1500 T$$

n_d		
beob.	ber.	Δ
1,389760	1,389767	- 7

n_β		
beob.	ber.	Δ
1,396477	1,396462	+ 15

n_γ		
beob.	ber.	Δ
1,400239	1,400246	- 7

4. Mischung 1 Wasser $\frac{1}{2}$ Glycerin.

$$A = 1,361916 - 0,0001524 T; B = 45529,00 - 9,1463 T$$

n_{α}		
beob.	ber.	Δ
1,369609	1,369651	- 42

n_{β}		
beob.	ber.	Δ
1,376099	1,376014	+ 85

n_{γ}		
beob.	ber.	Δ
1,379567	1,379609	- 41

5. Wasser.

$$A = 1,326067 - 0,00099 T; B = 41853$$

n_{α}		
beob.	ber.	Δ
1,333138	1,333176	- 38

n_{β}		
beob.	ber.	Δ
1,339101	1,339024	+ 77

n_{γ}		
beob.	ber.	Δ
1,342290	1,342328	- 38

Für das Wasser ist B constant, weil sich mit steigender Temperatur innerhalb der angewandten Temperaturgränzen nicht mit Sicherheit eine Abnahme der Dispersion erkennen liefs, demnach die 1^o entsprechende Abnahme der Brechungsexponenten für die verschiedenen Strahlen dieselbe ist.

II. Mischungen aus Glycerin und Alkohol.

6. Glycerin b .

$$A = 1,454262 - 0,0002663 T; B = 55248,651 - 9,1462 T$$

n_{α}		
beob.	ber.	Δ
1,463651	1,463647	+ 4

n_{β}		
beob.	ber.	Δ
1,471357	1,471365	- 8

n_{γ}		
beob.	ber.	Δ
1,475732	1,475728	+ 4

7. Mischung 1 Alkohol 4 Glycerin.

$$A = 1,433283 - 0,0002891 T; B = 53881,273 - 18,3036 T$$

n_{α}		
beob.	ber.	Δ
1,442453	1,442435	+ 18

n_{β}		
beob.	ber.	Δ
1,449925	1,449963	- 38

n_{γ}		
beob.	ber.	Δ
1,454235	1,454217	+ 18

8. Mischung 1 Alkohol 2 Glycerin.

$$A = 1,419385 - 0,0003010 T; B = 50904,123 - 22,8653 T$$

n_{α}		
beob.	ber.	Δ
1,428029	1,428031	- 2

n_{β}		
beob.	ber.	Δ
1,435148	1,435143	+ 5

n_{γ}		
beob.	ber.	Δ
1,439160	1,439163	- 3

9. Gemische 1 Alkohol 0,998 Glycerin.

$$A = 1,403238 - 0,0003251 T; B = 48818,755 - 27,4433 T$$

n_{α}		
beob.	ber.	Δ
1,411538	1,411530	+ 8

n_{β}		
beob.	ber.	Δ
1,418334	1,418350	- 16

n_{γ}		
beob.	ber.	Δ
1,422213	1,422205	+ 8

10. Mischung 1 Alkohol 0,4997 Glycerin.

$$A = 1,390209 - 0,0003504 T; B = 47940,700 - 32,0123 T$$

n_{α}		
beob.	ber.	Δ
1,398365	1,398352	+ 13

beob.	$n\beta$	ber.	Δ
1,405026		1,405050	- 24

beob.	$n\gamma$	ber.	Δ
1,408848		1,408835	+ 13

11. Alkohol.

$$A = 1,360860 - 0,0003840 T; B = 44483,372 - 27,4372 T$$

beob.	$n\alpha$	ber.	Δ
1,368431		1,368416	+ 15

beob.	$n\beta$	ber.	Δ
1,374601		1,374630	- 29

beob.	$n\gamma$	ber.	Δ
1,378158		1,378143	+ 13

III. Lösungen von Chlorzink.

12. Gesättigte Lösung.

$$A = 1,494538 - 0,0002857 T; B = 86488,1600 - 13,7560 T$$

beob.	$n\alpha$	ber.	Δ
1,509257		1,509229	+ 28

beob.	$n\beta$	ber.	Δ
1,521257		1,521312	- 55

beob.	$n\gamma$	ber.	Δ
1,528169		1,528141	+ 28

13. Mischung 1 Wasser 3,997 ges. Chlorzinklösung.

$$A = 1,447911 - 0,0002645 T; B = 73289,8666 - 9,1470 T$$

beob.	$n\alpha$	ber.	Δ
1,460379		1,460360	+ 19

beob.	$n\beta$	ber.	Δ
1,470561		1,470599	- 38

beob.	$n\gamma$	ber.	Δ
1,476405		1,476386	+ 19

14. Mischung 1 Wasser 1,996 conc. Chlorzinklösung.

$$A = 1,421859 - 0,0002557 T; B = 66192,2974 - 13,7200 T$$

$n\alpha$		
beob.	ber.	Δ
1,433093	1,433102	- 9

$n\beta$		
beob.	ber.	Δ
1,442369	1,442351	+ 18

$n\gamma$		
beob.	ber.	Δ
1,447567	1,447576	- 9

15. Mischung 1 Wasser 0,9998 conc. Chlorzinklösung.

$$A = 1,394583 - 0,0002487 T; B = 58998,6618 - 9,1470 T$$

$n\alpha$		
beob.	ber.	Δ
1,404593	1,404604	- 11

$n\beta$		
beob.	ber.	Δ
1,412871	1,412847	+ 24

$n\gamma$		
beob.	ber.	Δ
1,417494	1,417506	- 12

IV. Mischungen von Schwefelkohlenstoff und Alkohol.

Für diese Gemische mußten, wie erwähnt, drei Constanten berechnet werden; es versteht sich von selbst, daß dieselben rückwärts die Werthe von $n\alpha$, $n\beta$, $n\gamma$ vollkommen genau wiedergeben, deshalb sind in folgendem für diese Gemische nur die Constanten angegeben.

16. Schwefelkohlenstoff.

$$A = 1,601500 - 0,0007539 T$$

$$B = 159416,73 - 81,4865 T \log B_0 = 5,2025340$$

$$C = 190210743468 - 4279471734 T \log C_0 = 11,2792347$$

17. Mischung 1 Alkohol 3,955 Sshwefelkohlenstoff.

$$A = 1,526409 - 0,0006457 T$$

$$B = 124923,57 - 129,6448 T \log B_0 = 5,0966445$$

$$C = 126324464050 - 3567732025 T \log C_0 = 11,1014875$$

18. Mischung 1 Alkohol 2,12836 Schwefelkohlenstoff.

$$A = 1,491031 - 0,0005930 T$$

$$B = 111046,25 - 171,0705 T \quad \log B_0 = 5,0455040$$

$$C = 89531720000 - 1359690000 T \quad \log C_0 = 10,9519769$$

19. Mischung 1 Alkohol 1,03111 Schwefelkohlenstoff.

$$A = 1,449166 - 0,0005436 T$$

$$B = 86039,7206 - 109,3640 T \quad \log B_0 = 4,9346990$$

$$C = 61015742842 - 424214350 T \quad \log C_0 = 10,7854419$$

Um bei der spätern Vergleichung der Brechungsexponenten der Gemische mit denen ihrer Bestandtheile die Zahlen vollständig vergleichbar zu machen, habe ich schliesslich auch für den Alkohol 3 Constanten berechnet. Dieselben sind

$$A = 1,361141 - 0,0003893 T$$

$$B = 42234,620 + 14,7425 T \quad \log B_0 = 4,6256686$$

$$C = 4027011837 - 755343333 T \quad \log C_0 = 9,6049829$$

Wie man sieht, hat auch hier C noch einen erheblichen Einfluss, so dass mit Hinzunahme desselben die Werthe von A und B nicht unbeträchtlich anders ausfallen. Ebenso würden auch für die übrigen Gemische die Werthe etwas anders und besonders für Wasser und das Gemische 1 Wasser $\frac{1}{2}$ Glycerin den Beobachtungen sich mehr anschliessen. Da jedoch auch bei 2 Constanten die Differenzen immer in der 5. Decimale, häufig sogar in der 6. Decimale bleiben, so hielt ich es nicht für erforderlich 3 Constanten zu berechnen.

7.

Nachdem nun in §. 3 und §. 6 die Zahlen mitgetheilt sind, welche die Prüfung gestatten, ob der Quotient

$$\frac{A-1}{D}$$

allgemein constant ist oder nicht, sind im folgenden die Werthe dieses Quotienten für die verschiedenen Temperaturen, oder vielmehr die Gleichungen mitgetheilt, welche diesen Quotienten innerhalb der beobachteten Temperaturgränzen darstellen. Dieselben sind so erhalten, dass man

die im vorigen §. gegebenen Werthe von A durch die im §. 3 gegebenen Werthe von D dividirte.

I. Gemische aus Glycerin und Wasser.

1. Glycerin $\frac{A-1}{D}$ $n = 0,35978 - 0,0000301 T$
2. 3,7 Glycerin 1 Wasser $n = 0,35187 - 0,0000290 T$
3. 1 Glycerin 1 Wasser $n = 0,34224 - 0,0000283 T$
4. 0,5 Glycerin 1 Wasser $n = 0,33651 - 0,0000275 T$.

Da die Dichtigkeit des Wassers auch innerhalb der angewandten Temperaturgränzen sich nicht durch eine lineare Gleichung darstellen läßt, so läßt sich auch der Werth dieses Quotienten nicht in obiger Weise darstellen. Dafs aber auch hier diese Quotienten nicht unbeträchtlich abnehmen, zeigen folgende Werthe, zu denen die Dichtigkeit nach Kopp benutzt wurden.

T.	$\frac{A-1}{D}$
10°	0,325156
15°	0,324848
20°	0,324635
30°	0,322456

Alle diese Zahlen beweisen unzweideutig, dafs für Glycerin und seine Gemische mit Wasser die Quotienten $\frac{A-1}{D}$ mit steigender Temperatur zwar wenig, aber stetig kleiner werden. Dafs diese Abnahme nicht etwa Beobachtungsfehlern zuzuschreiben ist, ergibt sich zunächst daraus, dafs dieselbe für alle diese Gemische gleichmäfsig auftritt, dann aber auch daraus, dafs die einem Grade Temperaturzuwachs entsprechende Abnahme mit zunehmendem Wassergehalt des Gemisches sich immer mehr der mittlern Abnahme dieses Quotienten für Wasser zwischen 15° und 30° annähert, der mittlern Abnahme innerhalb der Temperaturgränzen, in welchen die Brechungsexponenten gemessen sind. Für Wasser ist diese mittlere Abnahme 0,0000196.

Ein weiterer Beweis dafür ist auf folgende Weise zu führen. Wäre $\frac{A-1}{D}$ constant, etwa gleich a , so wäre

$$A - 1 = a \cdot D.$$

Nun ist

$$D = D_0 - c \cdot T$$

$$A - 1 = A_0 - 1 - b \cdot T$$

es müßte somit

$$A_0 - 1 - b \cdot T = a \cdot D_0 - a c T$$

und da

$$A_0 - 1 = a \cdot D_0$$

so müßte auch

$$b = a c$$

seyn.

• Folgende kleine Tabelle enthält nun die Werthe von $b - a c$.

1. Glycerin	$b - a c = 0,0000368$
2. 1 Wasser 3,7 Glycerin	" = 0,0000335
3. 1 " 1 "	" = 0,0000314
4. 1 " 0,5 "	" = 0,0000296.

Wenn auch diese Differenzen nur 3 bis 4 Einheiten in der 5. Decimale betragen, so ergibt sich doch, daß bei den 12 bis 15 Grade betragenden Temperatur-Differenzen diese Unterschiede in den Messungen 4 bis 5 Einheiten in der 4. Decimale bedeuten, Unterschiede, die die möglichen Beobachtungsfehler weit überschreiten.

II. Gemische aus Glycerin und Alkohol.

Berechnet man ganz in derselben Weise aus den gegebenen Werthen für A und den Dichtigkeiten die Quotienten $\frac{A-1}{D}$ für Glycerin b und seine Gemische mit Alkohol, so erhält man folgende Werthe

1. Glycerin b	$\frac{A-1}{D} = 0,36325 - 0,0000310 T$
2. 1 Alkohol 4. Glycerin	" = 0,37955 - 0,0000337 T
3. 1 " 2 "	" = 0,39041 - 0,0000168 T
4. 1 " 0,998 "	" = 0,40425 - 0,0000223 T
5. 1 " 0,4997 "	" = 0,41640 - 0,0000165 T
6. Alkohol	" = 0,44396 - 0,0000082 T

Auch hier nimmt der Quotient $\frac{A-1}{D}$ mit zunehmender Temperatur stetig ab, und zwar im Allgemeinen um so stärker, je mehr Glycerin das Gemische enthält, wenn auch hier in den Coëfficienten von T sich besonders in Folge des auffallend kleinen Quotienten für das Gemische 1 : 2 sich nicht so vollkommene Regelmäßigkeit zeigt.

Für die Differenz $b - ac$ erhält man hier folgende Werthe

1. Glycerin			$b - ac = 0,0000377$
2. 1 Alkohol 4	Glycerin	"	$= 0,0000386$
3. 1 "	2	"	$= 0,0000180$
4. 1 "	0,998	"	$= 0,0000220$
5. 1 "	0,4997	"	$= 0,0000152 \cdot$
6. Alkohol	"	"	$= 0,0000067$

Die Differenz ist auch hier für die 5 ersten Flüssigkeiten so groß, daß die durch die bedingte Verschiedenheit der Brechungsexponenten die Beobachtungsfehler bei weitem übersteigt. Beim Alkohol ist das nicht so der Fall, dort würde bei dem Temperaturintervall von 10° der Unterschied nur etwa 7 Einheiten auf der 5. Decimale seyn, ein Unterschied der gerade nicht zu groß ist, um durch die möglichen Beobachtungsfehler noch erklärt werden zu können.

III. Lösungen von Chlorzink.

Für die Lösungen von Chlorzink erhalten die Quotienten $\frac{A-1}{D}$ folgende Werthe

- concentrirte Chlorzinklösung
 $\frac{A-1}{D} = 0,25126 + 0,0000028 T$
- 1 Wasser 3,997 conc. Chlorzinklösung
 $\frac{A-1}{D} = 0,26579 - 0,0000003 T$
- 1 Wasser 1,996 conc. Chlorzinklösung
 $\frac{A-1}{D} = 0,27670 - 0,0000079 T$
- 1 Wasser 0,9998 conc. Chlorzinklösung
 $\frac{A-1}{D} = 0,28881 - 0,0000144 T.$

So klein auch bei diesen Lösungen die Aenderungen des Quotienten $\frac{A-1}{D}$ sind, so liefert hier der überaus regelmäßige Verlauf derselben deutlich den Beweis, daß der Quotient nicht constant ist, daß er bald abnimmt, bald zunimmt. Bei concentrirter Chlorzinklösung nimmt derselbe mit steigender Temperatur zu; wird zu der concentrirten Chlorzinklösung 0,25 ihres Gewichtes Wasser gemischt, so ist der Quotient innerhalb des beobachteten Temperaturintervalls constant, mischt man eine größere Menge Wasser hinzu, so nimmt derselbe immer mehr ab, indem sich die Abnahme jener nähert, welche innerhalb desselben Intervalls der Temperatur sich bei dem Wasser zeigt.

Ebenso deutlich zeigt sich dieses Verhalten der Chlorzinklösungen, wenn man in derselben Weise wie vorhin die Differenzen $b - ac$ bildet. Dieselben sind

1. concentrirte Chlorzinklösung $b - ac = -0,0000040$

2. 1 Wasser 3,997 conc. Chlorzinklösung

$$b - ac = 0,0000605$$

3. 1 Wasser 1,996 conc. Chlorzinklösung

$$b - ac = 0,0000116$$

4. 1 Wasser 0,9998 conc. Chlorzinklösung

$$b - ac = 0,0000197.$$

Bei der gesättigten Chlorzinklösung nehmen die Brechungsexponenten langsamer, bei Hinzufügung von 0,25 Wasser zu derselben eben so rasch, und bei Hinzumischung größerer Quantitäten Wasser rascher ab als die Dichtigkeiten der Lösungen.

IV. Gemische aus Schwefelkohlenstoff und Alkohol.

Für Schwefelkohlenstoff und die Gemische desselben mit Alkohol erhält man zunächst für die Quotienten $\frac{A-1}{D}$ folgende Werthe

1. Schwefelkohlenstoff $\frac{A-1}{D} = 0,46496 - 0,0000424 T$

2. 1 Alkohol 3,955 Schwefelkohlenstoff

$$\frac{A-1}{D} = 0,45809 - 0,0000149 T$$

3. 1 Alkohol 2,12836 Schwefelkohlenstoff

$$\frac{A-1}{D} = 0,45461 - 0,0000049 T$$

4. 1 Alkohol 1,03111 Schwefelkohlenstoff

$$\frac{A-1}{D} = 0,45127 - 0,0000121 T.$$

Berechnet man schliesslich für den Alkohol mit dem aus der Gleichung

$$n = A + \frac{B}{\lambda^3} + \frac{C}{\lambda^4}$$

erhaltenen A und der für den zu diesen Gemischen benutzten Alkohol gefundenen Dichtigkeit

$$D = 0,81328 - 0,00085 T$$

den Quotienten $\frac{A-1}{D}$, so erhält man

$$5. \text{ Alkohol } \frac{A-1}{D} = 0,44405 - 0,0000147 T$$

Auch hier zeigt sich bei allen Gemischen, mit Ausnahme des dritten, eine entschiedene Abnahme dieses Quotienten; worin das abweichende Verhalten dieses Gemisches seinen Grund hat, vermag ich nicht anzugeben, nur will ich bemerken, dass dasselbe in seiner Dichtigkeit eine ähnliche Ausnahme von den andern Gemischen macht. Berechnet man nämlich aus den Mengenverhältnissen der Bestandtheile die Dichtigkeit der Gemische nach der Gleichung

$$D = \frac{p+q}{\frac{p}{s} + \frac{q}{s_1}}$$

worin p und q die Gewichte s und s_1 , die Dichtigkeiten des Schwefelkohlenstoffs und Alkohols bedeuten, so zeigt eine Vergleichung der so berechneten Dichtigkeiten, dass bei dem Gemische 3 die geringste Dilatation stattgefunden hat. Folgende kleine Tabelle zeigt die berechneten und beobachteten Dichten zusammengestellt.

D beob.

2.	1 Alkoh. 3,955 Schwefelkohlenst.	1,14913 — 0,001373 T
3.	1 Alkoh. 2,12836	1,08013 — 0,001294 T
4.	1 Alkoh. 1,0311	0,99533 — 0,001178 T

D ber.

2. $1,15555 - 0,001374 T$

3. $1,08434 - 0,001293 T$

4. $1,00172 - 0,001182 T$

Die bei der Mischung eingetretenen Dilatationen sind somit
 bei dem Gemische 2 . . . 1:1,00558
 „ „ „ 3 . . . 1:1,00389
 „ „ „ 4 . . . 1:1,00642.

Die Differenzen $b - ac$ erhalten hier folgende Werthe

1. Schwefelkohlenstoff $b - ac = 0,0000538$

2. 1 Alkoh. 3,955 Schwefelkohlenst. „ $= 0,0000168$

3. 1 „ 2,12836 „ $= 0,0000047$

4. 1 „ 1,0311 „ $= 0,0000120$

5. „ „ $= 0,0000119$

Man sieht, wie beträchtlich beim Schwefelkohlenstoff der Unterschied zwischen der Abnahme der Brechungsexponenten und der aus der Dichtigkeitsabnahme berechneten Veränderungen ist.

8.

Die im vorigen Paragraphen mitgetheilten Zahlen liefern den deutlichsten Beweis, daß zwischen den Brechungsexponenten keine der bisher mehrfach angenommenen einfachen Beziehungen existirt, daß weder das aus der Emissionshypothese überkommene specifische Brechungsvermögen $\frac{A^2 - 1}{D}$ noch auch der Quotient aus dem um eins verminderten Brechungsexponenten und der Dichtigkeit von der Temperatur unabhängig ist. Die Brechungsexponenten nehmen im Allgemeinen mit steigender Temperatur rascher ab als die Dichtigkeiten, es kommen aber auch Fälle vor, wo die Abnahme der Brechungsexponenten und Dichtigkeiten einander proportional sind und wo die Brechungsexponenten langsamer abnehmen als die Dichtigkeiten. Das specifische Brechungsvermögen $\frac{A^2 - 1}{D}$ ist auch nicht annähernd constant zu setzen, wie sich unmittelbar daraus ergibt, daß

$$\frac{A^2 - 1}{D} = (A + 1) \cdot \frac{A - 1}{D}$$

Der Quotient $\frac{A-1}{D}$ dagegen zeigt sich entsprechend den Versuchen der HH. Dale und Gladstone, Landolt und Kettler sehr annähernd, in manchen Fällen völlig constant; innerhalb eines Temperaturintervalls von etwa 30° erstreckt sich die Veränderlichkeit im Allgemeinen nicht auf die dritte Decimale. Wo es deshalb nicht auf die äußerste Genauigkeit ankommt, kann man somit diesen Quotienten als constant annehmen, in soweit also die Aenderungen der Brechungsexponenten und Dichtigkeiten einander proportional setzen.

9.

Da nach dem vorigen die Aenderungen der Brechungsexponenten und Dichten einander nicht strenge proportional sind, so folgt eigentlich schon, daß bei den Gemischen von Flüssigkeiten die Beziehungen, welche man, gestützt auf die Constanz eines dieser Verhältnisse, zwischen den Brechungsexponenten der Bestandtheile und denen des Gemisches abgeleitet hat, nicht gültig seyn können, daß also für Flüssigkeitsgemische weder die Biot'sche Gleichung

$$\frac{A^2-1}{D} \cdot P = \frac{a_1^2-1}{d_1} \cdot p_1 + \frac{a_2^2-1}{d_2} \cdot p_2 + \dots$$

noch auch die derselben nachgebildete

$$\frac{A-1}{D} \cdot P = \frac{a_1-1}{d_1} \cdot p_1 + \frac{a_2-1}{d_2} \cdot p_2 + \dots$$

worin A , a_1 , a_2 , die constanten Glieder der Dispersionsformel für das Gemische und die Bestandtheile, P , p_1 , p_2 , die Gewichte, D , d_1 , d_2 , die Dichtigkeiten des Gemisches und der Bestandtheile bedeuten, strenge richtig seyn kann. Da aber die Beziehung, auf welche letztere Gleichung gestützt ist, der Wahrheit sehr nahe kommt, so ist es jedenfalls von Interesse zu fragen, wie weit jene Gleichung richtig ist, und mit welchem Grade von Genauigkeit man aus derselben die Brechungsexponenten eines Gemisches berechnen kann. Im Folgenden soll diese Frage an den untersuchten Gemischen discutirt werden.

I. Gemische aus Glycerin und Wasser.

Für die Gemische aus Glycerin und Wasser sind im Folgenden zunächst jene Gleichungen für die Temperatur von 20° gebildet, da die Dichtigkeit des Wassers sich nicht wie die der Gemische und des Glycerins durch eine lineare Function der Temperatur darstellen läßt. Nach jener Gleichung müßte für das erste Gemische

$$4,7 \frac{A-1}{D} = 3,7 \frac{a_1-1}{d} + \frac{a_1-1}{d_1}$$

oder

$$\begin{aligned} 4,7 \cdot 0,35129 &= 3,7 \cdot 0,35918 + 0,32463 \\ 1,65106 &= 1,65359 \end{aligned}$$

Der aus den Bestandtheilen berechnete Werth ist somit um

$$0,00253 \text{ größer.}$$

Für das Gemisch 1 Wasser 1 Glycerin müßten gleich seyn

$$\begin{aligned} 2 \cdot 0,34168 &= 0,35918 + 0,32463 \\ 0,68336 &= 0,68381 \end{aligned}$$

der berechnete Werth ist um 0,000350 größer.

Für das Gemisch 1 Wasser 0,5 Glycerin müßten gleich seyn

$$\begin{aligned} 1,5 \cdot 0,33596 &= 0,5 \cdot 0,35918 + 0,32463 \\ 0,50394 &= 0,50422. \end{aligned}$$

Der berechnete Werth ist um 0,000280 größer.

Die aus den Bestandtheilen berechneten Werthe sind also stets etwas größer, und zwar um so mehr, je stärker das Glycerin in der Mischung überwiegt. Auch dies beweist, daß die Brechungsexponenten rascher abnehmen als die Dichtigkeiten, wie es sich für diese Gemische bei der Veränderung der Temperatur schon gezeigt hatte. Berechnet man aus jener Gleichung, nachdem ihr die Form gegeben

$$A = 1 + D \cdot \frac{\frac{a_1-1}{d} \cdot p_1 + \frac{a_2-1}{d_2} \cdot p_2}{p}$$

die Werthe für A bei 20°, so findet man diese größer, als Poggendorff's Annal. Bd. CXXXIII.

die beobachteten. Im Folgenden sind die beobachteten und berechneten Werthe von A zusammengestellt

1 Wasser 3,7 Glycerin A beob. 1,412718 A ber. 1,413332
 $\Delta = -0,000614$

1 Wasser 1 Glycerin A beob. 1,378006 A ber. 1,378192
 $\Delta = -0,000186$

1 Wasser 0,5 Glycerin A beob. 1,358868 A ber. 1,359069
 $\Delta = -0,000201$

Die berechneten Werthe weichen somit in der 4. Decimale ab.

II. Gemische aus Glycerin und Alkohol.

Im Folgenden sind die beiden Seiten der Gleichungen zusammengestellt, wie sie sich aus den Formeln für $\frac{A-1}{D}$ ergeben

1. 1 Alkohol 4 Glycerin 1,89775 — 0,0001685 T ;
 1,89696 — 0,0001322 T .

2. 1 Alkohol 2 Glycerin 1,17123 — 0,0000504 T ;
 1,17046 — 0,0000700 T .

3. 1 Alkohol 0,998 Glycerin 0,80769 — 0,0000445 T ;
 0,80649 — 0,0000390 T .

4. 1 Alkohol 0,4997 Glycerin 0,62457 — 0,0000245 T ;
 0,62537 — 0,0000237 T .

Auch hier zeigen sich die beiden Seiten der Gleichung nicht gleich, weder in ihren constanten Theilen noch in dem Coëfficienten von T , und mit Ausnahme des Gemisches 1:2, bei welchem der Werth des Coëfficienten von T entschieden zu klein ist, ändern sich die Brechungsexponenten der Gemische beträchtlich stärker als es nach jener Berechnung der Fall ist. Deshalb hängt es hier von der Temperatur ab, bei welcher die Brechungsexponenten bestimmt sind, ob dieselben gröfser oder kleiner sind, als die für diese Temperatur aus den Bestandtheilen berechnete. Für die Temperatur 20° erhält man:

1. 1 Alkohol 4 Glycerin A beob. 1,427501;
 A ber. 1,427491 $\Delta = 0,000010$

2. 1 Alkohol 2 Glycerin A beob. 1413365;
 A ber. 1,413007 $\Delta = 0,000358$
 3. 1 Alkohol 0,998 Glycerin A beob. 1,396736
 A ber. 1,396590 $\Delta = 0,000146$
 4. 1 Alkohol 0,4998 Glycerin A beob. 1,383211;
 A ber. 1,383714 $\Delta = - 0,000503$.
- Auch hier also differiren die Werthe in der 4. Decimale.

III. Chlorzinklösungen.

Nimmt man bei den Chlorzinklösungen als Bestandtheile die concentrirte Lösung und Wasser, so erhält man für die Temperatur 20° folgende Werthe für die beiden Seiten der Gleichung

1. 1 Wasser 3,997 Chlorzinklösung 1,32816; 1,32911
2. 1 " 1,996 " 0,82861; 0,82624
3. 1 " 0,9998 " 0,57700; 0,57589.

Die Brechungsexponenten werden

1. 1 Wasser 3,9997 Chlorzinklösung A beob. 1,442621
 A ber. 1,442969 $\Delta = - 0,000348$
2. 1 Wasser 1,996 Chlorzinklösung A beob. 1,416745
 A ber. 1,415585 $\Delta = 0,001160$
3. 1 Wasser 0,9998 Chlorzinklösung A beob. 1,389609
 A ber. 1,388871 $\Delta = 0,000738$.

Hier treten also schon in der dritten Decimale Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Brechungsexponenten hervor. Gerade bei Chlorzink hat Hr. Fouqué bei einer Arbeit über Brechungsexponenten der Salzlösungen nach einer Notiz in den *Comptes Rendus* T. 64, p. 121 ebenfalls gefunden, daß die nach dem Biot-Arago'schen Gesetze berechneten Brechungsexponenten in einzelnen Lösungen von den beobachteten besonders stark abweichen.

IV. Gemische aus Schwefelkohlenstoff und Alkohol.

Bei den Gemischen aus Alkohol und Schwefelkohlenstoff schließlic erhalten die beiden Seiten der der Biot'schen nachgebildeten Gleichung folgende Werthe:

1. Gemische aus 1 Alkohol 3,955 Schwefelkohlenstoff
2,26983 — 0,0000745 T; 2,28296 — 0,0001843 T.
2. Gemische aus 1 Alkohol 2,1283 Schwefelkohlenstoff
1,42218 — 0,0000150 T; 1,43365 — 0,0001044 T.
3. Gemische aus 1 Alkohol 1,0311 Schwefelkohlenstoff
0,91657 — 0,0000242 T; 0,92347 — 0,0000580 T.

Die Werthe auf beiden Seiten unterscheiden sich zum Theil schon in der zweiten Decimale, und die Aenderung der beobachteten Werthe mit der Temperatur ist eine viel geringere, als die der berechneten Quotienten. Deshalb ist auch das Verhältniß zwischen den wirklichen Brechungsexponenten eines Gemisches und den aus den Bestandtheilen berechneten in den verschiedenen Temperaturen ein verschiedenes. Innerhalb des benutzten Temperaturintervalls sind die berechneten Brechungsexponenten stets größer. Bei 20° erhalten die Brechungsexponenten folgende Werthe:

1. Gemische aus 1 Alkohol 3,955 Schwefelkohlenstoff
A beob. 1,513495 A ber. 1,515968 $\Delta = -0,002473$
2. Gemische aus 1 Alkohol 2,1283 Schwefelkohlenstoff
A beob. 1,479171 A ber. 1,482446 $\Delta = -0,003275$
3. Gemische aus 1 Alkohol 1,0311 Schwefelkohlenstoff
A beob. 1,438294 A ber. 1,441272 $\Delta = -0,002978$.

Die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Werthen erreichen hier also 3 Einheiten in der dritten Decimale.

Ebenso wie bei Vergleichung der Brechungsexponenten in verschiedenen Temperaturen, ergibt sich somit aus den Brechungsexponenten der Gemische, daß der Quotient $\frac{A-1}{D}$ nicht vollständig constant ist, weder wenn man die Dichtigkeit einer Flüssigkeit durch Erwärmung, noch auch wenn man sie durch Mischung mit einer andern Flüssigkeit ändert. Es ergibt sich aus beiden Vergleichungen, daß eine allgemein gültige einfache Beziehung zwischen den Brechungsexponenten und Dichtigkeiten nicht besteht, indem der vielerwähnte Quotient, ähnlich wie das Verhältniß zwischen

Druck und Volumen bei den Gasen, bald nach der einen, bald nach der andern Seite von der Constanz abweicht. Die Abweichungen sind aber im Allgemeinen nur so gering, dafs wenn man bei Brechungsexponenten und Dichten nur 3 bis 4 Decimalen in Betracht zieht, dieser Quotient als constant angesehen werden kann, ein Umstand den ich besonders hervorhebe, um zu bemerken, dafs alle die Schlüsse, welche Hr. Landolt in seinen mehrerwähnten Untersuchungen auf die Constanz dieses Quotienten aufgebaut hat, ihre Gültigkeit behalten. Man kann eben, wie schon am Schlusse der Einleitung gesagt wurde, das Gesetz

$$\frac{A-1}{D} = \text{const.}$$

in ähnlicher Weise anwenden wie das Mariotte'sche, als ein Gesetz, dem sich das Verhalten der verschiedenen Substanzen mehr oder weniger nahe anschiefst.

Bonn, im Juli 1867.

II. Ueber das Gesetz der Magnetisirung des weichen Eisens; von A. Roeber.

In den »Elektrodynamischen Maafsbestimmungen« entwickelt Weber das Gesetz der Magnetisirung weichen Eisens unter der Voraussetzung, dafs das Eisen aus gleichen Molecularmagneten bestehe, welche durch gleiche, constante, moleculare Directionskräfte im natürlichen Zustande nach allen Seiten gleichmäfsig gerichtet sind.

Wirkt auf n solcher, einen Theil eines Eisenkörpers bildenden magnetischen Elemente die gleiche und gleichgerichtete Kraft X , so dafs $\frac{n \sin u \cdot du}{2}$ die Anzahl der Elemente ist, welche vor der Magnetisirung mit der Richtung von X die Winkel von u bis $u + du$ bilden, und bezeichnet man durch μ das ganze magnetische Moment eines Elementes, durch D

die constante, mit X den Winkel u einschließende molekulare Direktionskraft, so ergibt sich für das nach der Richtung von X entstehende Moment der Seite 571 — 572 entwickelte Ausdruck:

$$y = \frac{n\mu}{2} \int_0^{\pi} \left(\frac{X + D \cos u}{\sqrt{X^2 + D^2 + 2XD \cos u}} - \cos u \right) \sin u \cdot du$$

Der ferner angegebene Werth des Integrals bedarf aber einer Berichtigung.

Da $\int_0^{\pi} \cos u \cdot \sin u \cdot du = 0$, so reducirt sich das Integral auf

$$y = \frac{n\mu}{2} \int_0^{\pi} \frac{(X + D \cos u) \sin u \cdot du}{\sqrt{X^2 + D^2 + 2XD \cos u}},$$

wo $\sqrt{X^2 + D^2 + 2XD \cos u}$ für alle Werthe von u positiv ist.

Setzt man

$$X^2 + D^2 + 2XD \cos u = z,$$

so ist

$$\begin{aligned} \int \frac{(X + D \cos u) \sin u \cdot du}{\sqrt{X^2 + D^2 + 2XD \cos u}} &= -\frac{1}{4X^2D} \int \frac{z + X^2 - D^2}{\sqrt{z}} \cdot dz \\ &= -\frac{1}{4X^2D} \left[\frac{2}{3} z^{\frac{3}{2}} + 2(X^2 - D^2) z^{\frac{1}{2}} \right] + \text{Const.} \\ &= -\frac{1}{6X^2D} [z + 3(X^2 - D^2)] \sqrt{z} + \text{Const.} \\ &= -\frac{1}{6X^2D} (2X^2 - D^2 + XD \cos u) \sqrt{X^2 + D^2 + 2XD \cos u} + \text{Const.} \end{aligned}$$

mithin

$$\begin{aligned} y &= \frac{n\mu}{2} \int_0^{\pi} \frac{(X + D \cos u) \sin u \cdot du}{\sqrt{X^2 + D^2 + 2XD \cos u}}, \\ &= \frac{n\mu}{6X^2D} \left\{ (2X^2 - D^2 + XD) \sqrt{X^2 + D^2 + 2XD} \right. \\ &\quad \left. - (2X^2 - D^2 - XD) \sqrt{X^2 + D^2 - 2XD} \right\}, \end{aligned}$$

Da $\sqrt{X^2 + D^2 + 2XD \cos u}$ für alle Werthe von u positiv ist, so ist $\sqrt{X^2 + D^2 + 2XD} = X + D$, und $\sqrt{X^2 + D^2 - 2XD} = \mp (X - D)$, je nachdem $X \leq D$.

Man hat daher

$$y = \frac{n\mu}{6X^2D} \left\{ (2X^2 - D^2 + XD)(X+D) - (2X^2 - D^2 - XD)[\mp(X-D)] \right\}.$$

Es ergeben sich also, je nachdem die äussere Richtkraft X kleiner oder grösser als die molekulare Directionskraft D ist, zwei Ausdrücke für y . Bezeichnen wir dieselben durch y_1 und y_2 , so ist, wenn $X < D$,

$$y_1 = \frac{n\mu}{6X^2D} \left\{ (2X^2 - D^2 + XD)(X+D) + (2X^2 - D^2 - XD)(X-D) \right\},$$

oder

$$(1) \quad y_1 = \frac{2}{3}n\mu \cdot \frac{X}{D};$$

wenn $X > D$,

$$y_2 = \frac{n\mu}{6X^2D} \left\{ (2X^2 - D^2 + XD)(X+D) - (2X^2 - D^2 - XD)(X-D) \right\},$$

oder

$$(2) \quad y_2 = n\mu \left(1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{D^2}{X^2} \right).$$

Der erregte Magnetismus ist also, so lange die äussere Kraft kleiner als die molekulare Direktionskraft ist, proportional der äusseren Kraft, und nimmt, wenn die äussere Kraft die grössere wird, mit derselben in immer geringerem Verhältniss zu. Sind beide Kräfte einander gleich, so ist das magnetische Moment $\frac{2}{3}n\mu$, oder $\frac{2}{3}$ der Summe der ganzen magnetischen Momente aller Elemente. Wird die äussere Kraft unendlich, so ist das Moment nach der Richtung von X gleich $n\mu$, also gleich der Summe der ganzen Momente aller Elemente.

Nimmt man y zur Ordinate und X zur Abscisse des laufenden Punktes einer Curve, so ist dieselbe eine gerade Linie, wenn $X < D$, und krümmt sich gegen die Abscissenaxe, wenn $X > D$, um sich der der Abscissenaxe parallelen Asymptote $y = n\mu$ zu nähern. Der Punkt $X = D$, wo die gerade Linie in die gekrümmte bei gleicher Ordinate, $y = \frac{2}{3}n\mu$,

und gleichem Richtungscoefficienten, $y' = \frac{2}{3} \cdot \frac{m\mu}{D}$ übergeht, würde der *Punkt der beginnenden Sättigung* genannt werden können.

Die obigen Formeln gelten nur für so kleine Theile eines Eisenkörpers, daß die äußeren Kräfte, die magnetischen Einwirkungen der übrigen Theile einbegriffen, für alle Punkte derselben als gleich betrachtet werden können. Sie gelten daher nicht unmittelbar für das magnetische Moment eines Körpers, ausgedrückt durch die Kräfte, welche für denselben als äußere anzusehen sind. Ist z. B. ein cylindrischer Eisenkern von einer hinreichend langen galvanischen Spirale umgeben, so ist zwar die Einwirkung des galvanischen Stroms auf alle Theile des Kerns dieselbe, aber der Beginn der Sättigung tritt wegen der inneren Kräfte mit wachsendem Strom zuerst am Umfange des mittleren Querschnitts ein, und verbreitet sich von da nach dem Innern und den Enden. Es gilt dann für einige Theile die Formel (1), für andere die Formel (2), während zugleich die Verhältnisse $\frac{X}{D}$ und $\frac{D^2}{X^2}$ für verschiedene Stellen verschieden sind. Ist aber durch irgend eine Art der Magnetisirung an keiner Stelle des magnetisirten Körpers der Beginn der Sättigung eingetreten, so ist auch in jedem Punkt desselben die innere Kraft, und somit der erregte Magnetismus des ganzen Körpers proportional der äußeren Kraft.

III. Ueber das Eintreten des Sättigungszustandes der Elektromagnete; von Julius Dub.

Die Allgemeinheit des von Lenz und Jacobi im Jahre 1839 aufgestellten Gesetzes:

Der in einem weichen Eisenstabe durch galvanische

Ströme erregte Magnetismus ist diesen Strömen genau proportional;«¹⁾

zogen zuerst Müller und Gartenhauser im Jahre 1850 in Zweifel.²⁾ Die von ihnen angestellten Versuche zeigten, daß dünne Stäbe sich sehr bald einem Maximum nähern, während dickere erst später eine Abweichung des Magnetismus von der Proportionalität mit der magnetisirenden Kraft erkennen lassen. Dasselbe behauptete Joule 1851. Nachdem darauf Buff und Zamminer dieser Behauptung widersprochen hatten, zeigte Weber in seinen »Elektrodynamischen Maafsbestimmungen« S. 566 u. f., daß die Annahme drehbarer Molekularmagnete eine Annäherung an den sogenannten Sättigungszustand bedinge.

Müller hat aus seinen Versuchen die folgende Formel abgeleitet, welche alle von ihm erhaltenen Versuchsergebnisse umfaßt:

$$p = a d^3 \operatorname{tg} \frac{m}{b d^2}$$

in welcher p die magnetisirende Kraft; d. h. das Produkt aus Stromstärke und Windungszahl der magnetisirenden Spirale, d der Stabdurchmesser, m das magnetische Moment des Stabes, a und b Constanten sind. Aus dieser Formel folgt nun:

- 1) »Die Magnetisirung irgend welcher Stäbe folgt niemals dem von Lenz und Jacobi aufgestellten Gesetz, ob schon der Magnetismus, so lange $\operatorname{tg} \frac{m}{b d^2}$ nur einen geringen Winkelwerth hat, nur so wenig von der Proportionalität mit der magnetisirenden Kraft abweicht, daß man $p = a d^3 \frac{m}{b d^2}$ setzen kann.«
- 2) »Um, in verschieden dicken Eisenstäben denselben aliquoten Theil ihres magnetischen Maximums zu erzeugen, muß man Ströme anwenden, die sich wie die Quadratwurzel aus der dritten Potenz der Durchmesser verhalten.«

1) Diese Annal. Bd. 47, S. 244.

2) Diese Annal. Bd. 79, S. 337.

Neuerdings hat v. Waltenhofen Untersuchungen in Bezug auf den Sättigungszustand angestellt. Er gelangt zu Resultaten, welche nicht in allen Beziehungen mit denen von Müller, und mit dessen Formel, übereinstimmen, allein er ist in sofern mit Müller einverstanden, als er mit diesem aus seinen Versuchen den Schluss zieht, daß der Magnetismus in *keinem* Falle der Stromstärke proportional wachse. ¹⁾

Nun haben aber Untersuchungen von Wiedemann, ²⁾ und auch solche von mir, ergeben, daß innerhalb gewisser Gränzen Proportionalität des Magnetismus mit der Stromstärke vorhanden ist. Da nun die vorstehende Abhandlung von Röber zeigt, daß die von Weber gegebene Formel ebenfalls bis zu einer bestimmten Gränze die genannte Proportionalität fordert; so habe ich mich zu der nachstehenden Untersuchung entschlossen, obgleich Röber hervorgehoben hat, daß die Formel Weber's nicht das Gesetz darstellen kann, nach welchem bei einmal eingetretener Sättigung der Magnetismus abnehmen muß.

Die hier folgende Untersuchung behandelt also zunächst die Frage, ob überhaupt irgend wann Proportionalität des Magnetismus mit der Stromstärke stattfindet, und, nachdem die Resultate diese Frage bejahend beantwortet haben, wann eine Abweichung von dieser Proportionalität eintrete.

I.

Der für diese Untersuchung zur Anwendung gekommene Apparat war folgender.

Die benutzten Eisenstäbe hatten so verschiedene Dimensionen, wie es die Beobachtung innerhalb sehr weiter Gränzen irgend wünschenswerth machte. Die Dicke der Stäbe variierte zwischen $\frac{1}{8}$ " und 1", während von allen diesen Durchmesser Längen zwischen 4" und 36" angewandt wurden.

Für die Wahl dieser Dimensionen dienten einzig die Beobachtungsergebnisse als Bestimmungsgrund, denn ich würde

1) Elektromagnetische Untersuchungen 1865, S. 23.

2) Diese Annal. Bd. 117, S. 237.

entschieden noch viel weitere Gränzen gewählt haben, wenn sie mir zur Feststellung der folgenden Sätze nothwendig erschienen wären.

Die Gränze der Durchmesser der angewandten Stäbe bestimmte sich einfach dadurch, dafs viele der dickeren Stäbe gar keine Gränze der Proportionalität mehr zeigten, wie z. B. sogar die $\frac{3}{4}$ " und 1" dicken, 12" langen Stäbe. Die zur Anwendung gebrachten Längendimensionen werden gewifs keinen Zweifel an der Zuverlässigkeit der Resultate wegen zu enger Gränzen, innerhalb welcher die Versuche liegen, aufkommen lassen.

Die verschieden starken Eisenstäbe wurden in eine Spirale eingeführt, welche eine grofse Anzahl von Windungen etwa 2^{mm} dicken Kupferdrahts hat. Die Windungszahl beträgt etwa 1500. Die Spirale hat 2 $\frac{3}{4}$ " äufseren und 1" inneren Durchmesser, und ist 12 $\frac{1}{2}$ " lang. Die Spirale von so erheblicher Windungszahl gewährt den Vortheil, dafs man einen verhältnismäfsig grofsen elektromagnetischen Effect ohne eine allzu grofse Stromstärke hervorbringen kann. Dabei wird allerdings nichts an der Säule erspart, da der Widerstand sich sehr vergrößert, aber es gewährt den Vortheil, dafs nicht die Drähte erwärmt und so zuverlässigere Messungen unmöglich gemacht werden. Ich habe zu den Messungen eine gröfsere Säule in Anwendung gebracht, als früher, nämlich eine von fünf groveschen Elementen, während sonst schon vier hinreichten, um den Strom auf etwa 45° Ablenkung an der Tangentenbussole zu bringen und Erwärmung der Drähte zu veranlassen. Auf die Gröfse der Elemente kam es hierbei nicht an, denn wenn ich die Thoncylinder nur halb mit Salpetersäure füllte, so erhielt ich dieselbe Stromstärke, wie wenn sie fast ganz gefüllt waren. Es beweist dies, dafs der Widerstand in der Säule doch immer noch kleiner war, als der außerhalb derselben. Mit diesen fünf Elementen erhielt ich bei guter concentrirter Salpetersäure eine Nadelablenkung an der Tangentenbussole zwischen 23° bis 25°, wodurch, wie die späteren Versuche zeigen, der 1" dicke 12' lange Magnetkern eine Ablenkung

von 57° an der $30'$ von der Mitte des Kernes entfernten Magnetnadel hervorrief.

Um die Wirkung der Eisenkerne auf die Magnetnadel gesondert von der Wirkung der Spiralwindungen auf dieselbe zu erhalten, war die Mitte der Spirale noch mit einer Anzahl von sehr weiten (22') Windungen umgeben, deren Flächenraum gleich dem von allen Windungen der engen war. Da ich nun aber nicht genau den Flächenraum aller Windungen der engen Spirale kannte, so traf ich für die 22" weite Spirale folgende Einrichtung.

Eine 1" dicke, kreisrunde Scheibe aus Buchenholz, auf deren einer Seite starke Leisten aufgeschraubt sind, um das Verwerfen desselben zu hindern, hat an ihrer äußeren Peripherie eine 1" breite, flache Rinne, in welcher die Drahtwindungen aufgewunden sind. Dieser Windungen wickelte ich zunächst 12 der Reihe nach auf, und dann wurde das Ende mittelst einer seitwärts an der Holzscheibe eingeschraubten Klemmschraube befestigt, und der Draht an dieser Stelle von seiner Umspinnung befreit, so daß derselbe mit der Klemmschraube in leitender Verbindung sich befand. Dann wurde der Draht in einer neuen Windung in der Rinne herumgeführt und wieder seitwärts durch eine andere Klemmschraube befestigt. Solcher Windungen wurden außer den 12 noch 10 gemacht, so daß seitwärts sich 10 Klemmschrauben befanden. Nachdem nun die Scheibe auf der Mitte der Längsrichtung der engen Spirale befestigt, und die letztere in die Mitte der Scheibe gebracht war, leitete ich den Strom durch beide Spiralen in entgegengesetzter Richtung und befestigte den Leitungsdraht von der weiten Spirale ab so oft in eine andere der 10 Klemmschrauben, durch deren jede der Strom weiter geleitet wird, bis ich diejenige getroffen hatte, mittelst welcher die Summen der Flächen der weiten Windungen gleich der der engen wurde, d. h. bis sich keine Ablenkung an der Magnetnadel durch diese Spiralen zeigte. Uebrigens muß ich bemerken, daß diese Vorrichtung unwesentlich ist, da hier nur beachtet werden soll, wann die Nadelablenkung durch den

Magnet nicht mehr dem Strome proportional wächst. Da die Ablenkung durch die Spirale allein stets dem Strome proportional ist, so ist die Abweichung von der Proportionalität doch allein durch den Magneten bedingt, muß also bei derselben Stromstärke eintreten, mag die Einwirkung der Spirale mit abgelesen werden oder nicht.

Die Magnetnadel zum Messen der magnetischen Intensität befand sich in der Axe der Spirale, bei den 12" langen Kernen, $2\frac{1}{2}$ Fufs von der Mitte derselben entfernt. Sie ist 1" lang und auf einem Zeiger von Kupfer befestigt, welcher in einer Spitze endigt. Die Spitze reicht bis zur Peripherie eines 9" weiten, getheilten Metallkreises. Die Theilung hat halbe Grade, so dafs man sehr bequem $\frac{1}{4}^{\circ}$ ablesen und $\frac{1}{8}^{\circ}$ schätzen kann. Wenn in den Beobachtungsreihen 16tel Grade vorkommen, so sind diese durch Berechnung der Mittel aus mehreren Versuchen hervorgegangen. Diese Nadel mit ihrem Zeiger ist an einem $10\frac{1}{2}$ " langen Coconfaden befestigt, welcher in einem Glasrohr hängt, das auf der Scheibe steht, die den getheilten Metallkreis bedeckt. Drei Mikrometerschrauben an dem Fufsgestell der Bussole erleichtern das Horizontalstellen derselben. Um die noch vorhandene Torsion des Coconfadens zu beobachten und zu entfernen, stellte ich den getheilten Kreis in die auf andere Weise ermittelte Richtung des magnetischen Meridians und führte nun, wenn dann die Nadel nicht auf Null zeigte, dieselbe mittelst eines kleinen Magnetstabes ein oder mehrere Male im Kreise herum, bis dies stattfand. Darauf wurde geprüft, ob nun ein geringer Strom die Nadel nach beiden Seiten um Gleiches ablenkte. Diese Vorsorge hatte nur den Zweck möglichst gleichmäfsige Messungen zu erhalten. Fehler konnten auch bei etwa vorhandener Torsion nicht vorkommen, da die Messungen stets so wiederholt wurden, dafs der Strom auch in entgegengesetzter Richtung durch die Spirale geleitet, die Magnetnadel also immer, und wiederholt, nach beiden Seiten hin abgelenkt wurde.

Zur bequemen Umkehrung des Stromes bediente ich mich eines Wettin'schen Gyrotropen, wie er auf S. 638

meines Buches über »Anwendung des Elektromagnetismus« beschrieben ist. Die Leitungsdrähte gingen von der Säule aus zunächst nach diesem Gyrotropen, von da nach der Spirale und von da nach der Tangentenbussole, welche 12 Fufs von der Spirale aufgestellt war.

Bei den kürzeren Magnetstäben, welche in die Mitte der Spirale gebracht wurden, rückte ich die Spirale der Magnetnadel näher, um bei Anwendung der dünnen Stäbe gröfsere und somit sicherer zu beobachtende Ablenkungen zu erhalten. Aus diesem Grunde sind nicht alle Versuche direkt mit einander vergleichbar in Bezug auf ihr Verhältnifs zu den Dimensionen der angewandten Kerne. Natürlich hat dies keinen Einflufs auf das Eintreten des Sättigungszustandes, welcher ja ganz in derselben Weise hervortreten mufs, mag der Kern in gröfser oder geringer Entfernung auf die Nadel wirken, wenn nur die Entfernung jedes einzelnen Kernes bei Anwendung der verschiedenen Stromstärken constant blieb, d. h. wenn nur der Abstand der Nadel nicht bei ein und derselben Versuchsreihe wechselte.

Auf dem Wege von der Spirale bis zur Tangentenbussole war auch ein Rheostat eingeschaltet, welcher aus 24 Fufs Neusilberdraht besteht. Mittelst dieses Rheostaten wurde es möglich, trotz des grofsen Widerstandes ausserhalb der Säule, den Strom um circa 3° bis 4° zu ändern und so jede beliebige Stromstärke herzustellen.

Vor jeder einzelnen Beobachtung wurde zunächst die Säule geschlossen und durch den Rheostaten die Ablenkung der Nadel der Tangentenbussole regulirt. Erst wenn diese zur Ruhe gekommen war, wurde der Kern in die Spirale eingeführt, damit nicht etwa ein Einflufs auf die Tangentenbussole die Versuche ungenau mache.

II.

Zunächst wandte ich 12" lange Eisenkerne von folgenden Durchmesser an: $1''$, $\frac{3''}{4}$, $\frac{5''}{8}$, $\frac{1''}{2}$, $\frac{3''}{8}$, $\frac{5''}{16}$, $\frac{3''}{16}$, $\frac{2''}{16}$. Dieselben ergaben die nachstehenden Resultate:

1.

Kern 12" lang, 1" dick. Entfernung der Mitte der Bus-solennadel von der Mitte des Kernes: 30".

Stromstärke = s	Magnetismus = m	$\frac{m}{s}$
tg 3° = 0,0524	tg 10 $\frac{1}{4}$ ° = 0,1853	3536
» 5 = 0,0875	» 17 $\frac{5}{16}$ = 0,3117	3561
» 7 = 0,1228	» 23 $\frac{1}{2}$ = 0,4348	3540
» 9 = 0,1584	» 29 $\frac{7}{8}$ = 0,5744	3626
» 11 = 0,1944	» 35 $\frac{3}{8}$ = 0,7100	3652
» 13 = 0,2309	» 40 $\frac{1}{2}$ = 0,8541	3689
» 15 = 0,2679	» 44 $\frac{1}{4}$ = 0,9742	3640
» 17 = 0,3057	» 48 $\frac{1}{2}$ = 1,130	3696
» 20 = 0,3640	» 53 $\frac{3}{16}$ = 1,336	3670
» 23 = 0,4245	» 57 $\frac{1}{2}$ = 1,570	3698

Bei diesem, wie allen folgenden Quotienten $\frac{m}{s}$ ist das Komma weggelassen. Jeder einzelne Werth unter m ist das Mittel aus wenigstens zwei Versuchen, nämlich der Magnetisirung in beiden entgegengesetzten Richtungen. Manche Werthe sind die Mittel aus vier, sechs und noch mehr Versuchen.

2.

Kern 12" lang, $\frac{3}{4}$ " dick. Entfernung von der Nadel: 30".

Stromstärke = s	Magnetismus = m	$\frac{m}{s}$
tg 3° = 0,0524	tg 9 $\frac{1}{4}$ ° = 0,1629	3089
» 5 = 0,0875	» 15 $\frac{1}{2}$ = 0,2703	3089
» 7 = 0,1228	» 20 $\frac{1}{4}$ = 0,3689	3004
» 9 = 0,1583	» 25 $\frac{3}{4}$ = 0,4825	3048
» 11 = 0,1944	» 31 = 0,6018	3095
» 13 = 0,2309	» 35 $\frac{3}{4}$ = 0,7199	3117
» 15 = 0,2679	» 39 $\frac{1}{2}$ = 0,8243	3077
» 17 = 0,3057	» 53 $\frac{7}{8}$ = 0,9601	3141
» 20 = 0,3640	» 48 $\frac{7}{16}$ = 1,128	3098
» 23 = 0,4245	» 52 $\frac{3}{4}$ = 1,315	3095

3.

Kern 12" lang, $\frac{5}{8}$ " dick. Entfernung von der Nadel: 30".

Stromstärke = s	Magnetismus = m	$\frac{m}{s}$
tg 3° = 0,0524	tg 8 $\frac{1}{8}$ ° = 0,1427	2723
» 5 = 0,0875	» 13 $\frac{2}{3}$ ° = 0,2432	2779
» 7 = 0,1228	» 18 $\frac{1}{2}$ ° = 0,3346	2724
» 9 = 0,1583	» 23 $\frac{3}{8}$ ° = 0,4322	2730
» 11 = 0,1944	» 28 $\frac{3}{8}$ ° = 0,5401	2778
» 13 = 0,2309	» 33 $\frac{7}{16}$ ° = 0,6602	2859
» 15 = 0,2679	» 37 $\frac{3}{8}$ ° = 0,8636	2859
» 17 = 0,3057	» 41 $\frac{1}{4}$ ° = 0,8769	2868
» 20 = 0,3640	» 46° = 1,0360	2846
» 23 = 0,4245	» 49 $\frac{1}{4}$ ° = 1,1610	2735

Dies ist der erste Kern, bei welchem sich bei der letzten Messung plötzlich eine Abnahme zeigt, die wir als den Anfang des hervortretenden Sättigungszustandes betrachten müssen.

4.

Kern 12" lang, $\frac{1}{2}$ " dick. Entfernung von der Nadel: 30".

s	m	$\frac{m}{s}$
tg 3° = 0,0524	tg 6 $\frac{5}{8}$ ° = 0,1161	2215
» 5 = 0,0875	» 11 $\frac{1}{8}$ ° = 0,2011	2297
» 7 = 0,1228	» 16° = 0,2768	2336
» 9 = 0,1583	» 20 $\frac{3}{4}$ ° = 0,3788	2393
» 11 = 0,1944	» 24 $\frac{3}{4}$ ° = 0,4610	2372
» 13 = 0,2309	» 28 $\frac{7}{8}$ ° = 0,5514	2388
» 15 = 0,2679	» 32 $\frac{3}{8}$ ° = 0,6340	2366
» 17 = 0,3057	» 35 $\frac{3}{8}$ ° = 0,7099	2322
» 20 = 0,3640	» 37 $\frac{15}{16}$ ° = 0,7794	2142
» 23 = 0,4245	» 40° = 0,8391	2038
» 25 = 0,4663	» 40 $\frac{3}{4}$ ° = 0,8616	1848

In diesem Falle tritt der Sättigungszustand zwischen 15° und 17° ein.

5.

Kern 12" lang, $\frac{3}{8}$ " dick. Entfernung von der Nadel: 30".

s	m	$\frac{m}{s}$
tg 3° = 0,0524	tg 6 $\frac{1}{16}$ ° = 0,1061	2025
» 5 = 0,0875	» 10 $\frac{1}{8}$ ° = 0,1786	2041
» 7 = 0,1228	» 14° = 0,2493	2030
» 9 = 0,1583	» 17 $\frac{15}{16}$ ° = 0,3237	2042
» 11 = 0,1944	» 21 $\frac{3}{8}$ ° = 0,3964	2039
» 13 = 0,2309	» 23 $\frac{1}{2}$ ° = 0,4400	1904
» 15 = 0,2679	» 25 $\frac{1}{4}$ ° = 0,4716	1760
» 17 = 0,3057	» 26 $\frac{1}{4}$ ° = 0,4931	1613
» 20 = 0,3640	» 27 $\frac{3}{8}$ ° = 0,5232	1355
» 23 = 0,4245	» 28 $\frac{1}{2}$ ° = 0,5429	1279

Eintreten des Sättigungszustandes zwischen 11° und 13°.

6.

Kern 12" lang, $\frac{5}{16}$ " dick. Entfernung von der Nadel: 30".

s	m	$\frac{m}{s}$
tg 3° = 0,0524	tg 5 $\frac{1}{16}$ ° = 0,0886	1691
» 5 = 0,0875	» 8 $\frac{5}{16}$ ° = 0,1462	1671
» 7 = 0,1228	» 11 $\frac{3}{4}$ ° = 0,2080	1693
» 9 = 0,1583	» 14 $\frac{15}{16}$ ° = 0,2667	1684
» 11 = 0,1944	» 15 $\frac{5}{8}$ ° = 0,2795	1437
» 13 = 0,2309	» 16 $\frac{5}{8}$ ° = 0,2985	1292
» 15 = 0,2679	» 17 $\frac{1}{2}$ ° = 0,3153	1176
» 17 = 0,3057	» 18 $\frac{1}{16}$ ° = 0,3260	1066
» 20 = 0,3640	» 19 $\frac{1}{8}$ ° = 0,3467	952
» 23 = 0,4245	» 19 $\frac{3}{4}$ ° = 0,3590	845

Hier tritt der Sättigungszustand zwischen 9° und 11° auf.

7.

Kern 12" lang, $\frac{8}{16}$ " dick. Entfernung v. d. Nadel: 30".

s	m	$\frac{m}{s}$
tg 3° = 0,0524	tg 2 $\frac{9}{16}$ ° = 0,04454	850
» 5 = 0,0875	» 4 $\frac{1}{4}$ ° = 0,07431	849
» 7 = 0,1228	» 5 $\frac{5}{8}$ ° = 0,09835	809
» 9 = 0,1583	» 6 $\frac{5}{16}$ ° = 0,1105	697
» 11 = 0,1944	» 6 $\frac{15}{16}$ ° = 0,1216	625
» 13 $\frac{1}{4}$ ° = 0,2355	» 7 $\frac{1}{4}$ ° = 0,1272	543
» 15 $\frac{1}{4}$ ° = 0,2726	» 7 $\frac{1}{2}$ ° = 0,1316	482

Der Sättigungszustand zeigt sich zwischen 5° und 7°.

8.

Kern 12" lang, $\frac{3}{16}$ " dick. Entfernung von der Nadel: 30".

θ	m	$\frac{m}{\theta}$
$\text{tg } 3^\circ = 0,0524$	$\text{tg } 2\frac{3}{8}^\circ = 0,04134$	788
" 5 = 0,0875	" $3\frac{1}{4} = 0,05678$	649
" 7 = 0,1228	" $3\frac{1}{8} = 0,06701$	545
" 9 = 0,1583	" $4\frac{1}{8} = 0,07870$	496
" 11 = 0,1944	" $4\frac{3}{4} = 0,08309$	427
" $15\frac{1}{4} = 0,2726$	" $5\frac{1}{4} = 0,09189$	337

Diese Reihe zeigt, daß bei der gegebenen Spirale eine Stromstärke von nur 5° schon zu groß ist, um nicht Sättigung zu bewirken.

Wie bereits an den betreffenden Orten hervorgehoben ist, zeigen die Quotienten aller Reihen, mit Ausnahme der beiden ersten, einen Punkt, von welchem ab Sättigung auftritt. Wir wollen diesen Punkt fernerhin der Kürze halber den *Sättigungspunkt* nennen. Es ist leicht zu erkennen, daß die beiden ersten Reihen, wo der Kern 1" und $\frac{3}{4}$ " Durchmesser hat, einfach aus dem Grunde keinen Sättigungspunkt zeigen, weil die Stromstärke noch nicht zu der Höhe gestiegen ist, bei der diese Sättigung in so starken Kernen hervortreten muß.

Noch ist eine andere Beobachtung hervorzuheben, deren auch Wiedemann Erwähnung thut¹⁾, und die diese, wie auch mehrere folgende Reihen, bei denen die geeigneten Umstände vorhanden sind, unleugbar erkennen lassen. Nach früheren Beobachtungen soll nämlich bis zu dem Sättigungspunkte absolute Proportionalität zwischen dem Strome und dem Magnetismus stattfinden; es müßte also in den hier gegebenen Reihen absolute Gleichheit der Quotienten $\frac{m}{\theta}$ vorhanden seyn. Dies ist nicht überall der Fall. Die hier aufgeführten, wie auch die folgenden Reihen, zeigen in den Quotienten $\frac{m}{\theta}$, wenn die Magnetisirung mittelst eines Stromes geschieht, dessen Intensität von der des Sättigungspunktes noch

1) Diese Ann. Bd. 117, S. 237.

weit entfernt ist, ein *geringes* Ansteigen bis zu einer bestimmten Höhe, von der ab dann bis zum Sättigungspunkte die Quotienten, abgesehen von den Beobachtungsfehlern, als absolut gleich sich herausstellen.

Dieses geringe Ansteigen macht sich bei den bis jetzt angeführten Reihen besonders in No. 1, 3 und 4 bemerkbar. Bei den Reihen von No. 5 ab ist es deshalb nicht zu erkennen, weil die zuerst angewandte Stromstärke (3°) bereits dem Sättigungspunkte nahe liegt. Da, wie schon erwähnt, alle Reihen unter den gegebenen Bedingungen dasselbe beobachten lassen, so kann dies nicht unerwähnt bleiben, obgleich diese Abweichung von der Proportionalität mit dem Strome nur gering ist. Wie ich glaube, hängt dieselbe mit dem remanenten Magnetismus zusammen, d. h. sie hat ihren Grund in der nicht absoluten Weichheit der Eisenstäbe. Für diese Ansicht spricht besonders der Stab in No. 2 ($\frac{3}{4}$ dick), welcher weniger remanenten Magnetismus hat, als die anderen, und der auch in dieser Beziehung von ihnen abweicht. Wie gering aber überhaupt dieses Ansteigen der Quotienten ist, erhellt daraus, daß in dem Falle, wo es aus erklärlichen Umständen am grössten ist, bei einer Zunahme des Stromes von 524 bis 2309, also fast auf das Fünffache, die Quotienten von 3536 auf 3699, also etwa um 5 Proc., steigen, was bei einer Verdopplung des Stromes etwas mehr als 1 Proc. beträgt.

Hr. v. Waltenhofen macht dieselbe Beobachtung ¹⁾, nur kann ich ihm nicht beistimmen, wenn er sagt: „Dieser Quotient *wächst* bis zu einem gewissen Maximum (welches dem Wendepunkte entspricht) und nimmt *von hier an fortwährend ab*.“ Liegen die magnetisirenden Stromstärken nicht weit von dem Sättigungspunkte, so ist kein Ansteigen zu bemerken, wie dies die Reihen No. 5, 6 und 7 und auch viele folgenden zeigen.

Es bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten, diese ge-

1) Abdruck des Sitzungsberichtes der Wiener Akademie vom 16. Juni 1885, S. 29.

ringe Abweichung von der absoluten Proportionalität aufzuklären.

Hiernach ist also im Allgemeinen der Magnetismus bis zu einem bestimmten Grade der Magnetisirung der magnetisirenden Kraft proportional. Von diesem Punkte ab tritt Sättigung auf, die ein schnelles Sinken des Verhältnisses zwischen Magnetismus und magnetisirender Kraft bewirkt.

Wir verstehen also, wie dies bereits vor den Physikern acceptirt ist, unter magnetischer Sättigung eines Eisenstabes diejenige magnetische Intensität desselben, welche, verglichen mit einer geringeren, nicht mehr der magnetisirenden Kraft proportional gewachsen ist. Wie bereits vorn bemerkt, wollen wir den Punkt, von welchem ab die Sättigung anfängt, den *Sättigungspunkt* nennen.

III.

Nachdem der vorgenannte Satz sich ergeben hatte, entstand zunächst die Frage, welchen Einfluß, bei Anwendung cylindrischer Kerne, der Durchmesser, wie die Länge derselben üben.

In Bezug hierauf ist, wie bereits erwähnt, von Müller der Satz aufgestellt worden, daß zur Erzeugung des aliquoten Theiles ihres magnetischen Maximums für verschieden dicke Eisenstäbe Ströme angewendet werden müssen, welche der Quadratwurzel aus der dritten Potenz der Durchmesser proportional sind.

Da jedoch dieser Satz aus der Formel abgeleitet ist, welche in sofern nicht mit der Erfahrung übereinstimmt als durch sie behauptet wird, der Magnetismus wäre niemals der Stromstärke proportional, so war zu prüfen, ob nicht dessenungeachtet der Satz hinsichtlich der $\frac{2}{3}$ ten Potenz der Durchmesser der Beobachtung entspräche.

In Bezug auf den Einfluß der Länge sagt Müller ¹⁾ »Sollen in zwei Spiralen von verschiedener Länge, aber sonst gleicher Einrichtung, zwei Eisenstäbe von gleichem Durchmesser und einer der Spirale proportionalen Länge

1) Fortschritte d. Physik S. 517.

bis zu demselben aliquoten Theil des absoluten Maximums magnetisirt werden, so ist die hierzu erforderliche Stromstärke dem Quadrat der Länge umgekehrt proportional.«

Für diesen Satz hat, so viel mir bekannt ist, Müller keine experimentellen Beweise geliefert, die Schlüsse aber, aus denen er ihn auf der erwähnten Seite 517 abgeleitet, sind, wie wir bald sehen werden, deshalb nicht stichhaltig, weil dabei unberücksichtigt gelassen ist, »*dafs der Magnetismus ceteris paribus der Quadratwurzel der Länge proportional ist.*«

Aufser diesem Satze sind nun hinsichtlich des Einflusses der Länge der Kerne nur noch Andeutungen von Weber vorhanden.

In seinen elektrodynamischen Maafsbestimmungen S. 567 sagt nämlich Weber:

»Als ein wesentlicher Umstand ist hervorzuheben, dafs die von Müller, Buff und Zamminer gebrauchten Spiralen kürzer als die dadurch magnetisirten Eisenstäbe waren. Bei Müller¹⁾ war dieser Unterschied nur gering, indem die Eisenstäbe nur 15^{mm} zu beiden Seiten aus der Spirale hervorragten; bei Buff und Zamminer²⁾ war er aber viel gröfser, indem die Enden des längsten und dünnsten Stabes 45^{mm} zu beiden Seiten aus der Spirale hervorragten. Ausserdem wurde der davon herrührende Einflufs bei Buff's und Zamminer's Versuchen verhältnifsmäfsig dadurch noch verstärkt, dafs die Länge des in der Spirale eingeschlossenen Theiles nur 110^{mm} betrug, bei Müller dagegen 300^{mm}. Dieser Umstand dürfte der Hauptgrund von der scheinbaren Differenz der Resultate seyn, zu denen diese Beobachter gelangt sind; denn es leuchtet ein, dafs die Wirkung der Spirale auf das Eisen in der Mitte der Spirale am stärksten ist, nach den Enden aber abnimmt, und dafs diese Abnahme aufserhalb der Spirale aufserordentlich grofs ist. Daraus folgt, dafs, wenn auch bei wachsender Stromstärke die in dem mittleren Theile des Stabes hervorbrachte Wir-

1) Diese Ann. Bd. 79, S. 338 und Bd. 82, S. 188.

2) Wöhler und Liebig's Ann. Bd. 75, S. 83.

kung einem Gränzwerthe sich näherte, eine solche Annäherung bei den außerhalb der Spirale befindlichen Theilen noch keineswegs merklich seyn konnte. Bei den folgenden Versuchen wurde eine Spirale gebraucht, die bedeutend länger als der Eisenstab war, so daß nach den Art. 18 entwickelten Gesetzen die von der Spirale auf die Enden des Stabes ausgeübte Kraft von der auf die Mitte nicht merklich verschieden war, wodurch allein ein sicheres Resultat erhalten werden konnte.« Die hier angegebenen Gründe Weber's involviren folgende Sätze:

a) »Je kürzer unter übrigens gleichen Umständen die Spirale im Verhältniß zu den Kernen ist, desto später tritt Sättigung ein.«

b) »Wenn bei wachsender Stromstärke in dem mittleren Theile des Stabes Sättigung eintritt, so ist deshalb in der Wirkung des ganzen Stabes noch keine Sättigung bemerkbar, wenn die außerhalb der Spirale befindlichen Theile noch keine Sättigung erlangt haben.«

Ich kann mich mit diesen Sätzen nach den bereits bekannten Erscheinungen nicht einverstanden erklären.

Zwar ist es durchaus wichtig und interessant zu wissen, daß in einer Spirale, die 40mal so lang als weit ist, auf $\frac{1}{4}$ ihrer Länge bis auf 1 Proc. gleiche magnetisirende Kraft geübt wird; warum aber über das Auftreten der magnetischen Sättigung nur dadurch ein sicheres Resultat erlangt werden kann, daß der Stab auf seiner ganzen Länge mit gleicher Kraft magnetisirt wird, geht weder aus den Untersuchungen hervor, noch ist es aus anderen Gründen einzusehen. Ich kenne ferner keinen Grund, weshalb nicht Sättigung an einem Stabe bemerkbar werden soll, wenn nur in einem Theile des Stabes Sättigung vorhanden ist. Es ist bekannt, daß der Magnetismus eines Eisenstabes verstärkt wird, wenn auf beiden Seiten desselben Stücke Eisen angesetzt werden. Nun ist aber nicht einzusehen, warum die Ansatzstücke nicht ebensowohl Sättigung erzeugen sollen, wenn sie aus der Spirale hervorragen, als wenn dieselbe magnetisirende Kraft mit über sie verbreitet wird. Nehmen wir an, der ursprüng-

liche Stab war gerade bis zur Sättigungsgränze magnetisirt, so müssen die hinzugefügten Ansatzstücke, da sie den Magnetismus vermehren, doch unzweifelhaft Sättigung hervorrufen; d. h. es muß jetzt eine um etwas erniedrigte Stromstärke einen größeren Quotienten $\frac{m}{s}$ ergeben, als der ist, den man mit der vorher angewandten größeren erhält.

Ist dies richtig, so kann der Grund, weshalb Buff und Zamminer keine Sättigung beobachtet haben, nicht darin liegen, daß ihre Stäbe bei gleicher magnetisirender Kraft weiter aus der Spirale hervorragten als die Müller's. Es versteht sich wohl von selber, daß von dem Falle, wo *nicht* gleiche magnetisirende Kraft vorhanden ist, nicht die Rede seyn kann.

Hiermit hängt ferner zusammen, daß erst zu erweisen ist, ob eine kürzere Spirale bei derselben magnetisirenden Kraft und sonst gleichen Umständen *später* Sättigung erzeugt, als eine längere.

Was nun zunächst den Einfluß des Durchmessers der Magnetstäbe betrifft, so kann derselbe annäherungsweise aus den bereits aufgeführten 8 Versuchsreihen erkannt werden. In den beiden ersten ist keine Sättigung erkennbar. Bei den folgenden ergibt sich:

Reihe No.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Kerndurchmesser	$\frac{1}{8}''$	$\frac{1}{4}''$	$\frac{3}{8}''$	$\frac{1}{2}''$	$\frac{5}{8}''$	$\frac{3}{4}''$
Sättigung zwischen	20°—22°	15°—17°	11°—13°	9°—11°	5°—7°	1°—2°

Nach der Differenz des dem Sättigungspunkte folgenden Quotienten und des beim Sättigungspunkte selbst läßt sich annäherungsweise schließen, welche der oben angegebenen Stromstärken wohl diejenige ist, bei welcher dieser Punkt eintritt. Nehmen wir jedoch aus den gegebenen Werthen das Mittel, nehmen wir an, daß der Sättigungspunkt bei dem $\frac{1}{8}''$ starken Kerne bei 2° und bei dem $\frac{3}{8}''$ starken bei 21½° eintritt, so verhalten sich also die Kerndurchmesser wie 1 : 5, dagegen die Stromstärken wie 0,035 : 0,394 oder wie 1 : 11,26. Sollten sich nun die Stromstärken wie die 5ten Potenzen der Kerndurchmesser verhalten, so wäre dieses Verhältniß

$$1 \cdot 5^2 \cdot 2,36 = 1 : 11,8.$$

Das oben gefundene Verhältniß 1 : 11,26 ist wahrscheinlich etwas zu groß, allein auch bei den übrigen ist dasselbe immer größer als das der Durchmesser selbst. Beachtet man nun aber, daß bei den verschiedenen Stäben dieselbe Spirale angewendet wurde, welche größeren Durchmesser hatte, als der stärkste hier in Rechnung gezogene Kern; so läßt sich wenigstens annäherungsweise schließen, daß trotz der sonstigen Mängel der Formel von Müller dies an derselben richtig ist: die Sättigung tritt bei verschieden starken Kernen, wenn die Spirale eine den Durchmessern proportionale Weite hat, bei einer Stromstärke ein, welche sich wie die $\frac{2}{3}$ te Potenz der Kerndurchmesser verhält.

Ich muß auch hier wieder an die von Hrn. Wiedemann »zu frei« genannte Correction ¹⁾ erinnern, in Folge welcher das Verhältniß des Magnetismus bei Kernen von doppelter Dicke sich etwa um 10 Proc. verengert, wenn Spiralen von proportionaler Weite angewandt werden, im Vergleich zu demjenigen, wenn die verschieden starken Kerne durch dieselbe Spirale magnetisirt werden. Ich komme später noch einmal auf diesen Punkt zurück. Wenn nun aber die Magnetisirung bei eng umschließender Spirale, oder solcher von proportionaler Weite, stärker wird bei dünnerem Kerne, so muß der Sättigungszustand *eher* eintreten als im anderen Falle, d. h. während für diesen Fall das Verhältniß der Magnetismen zu einander sich verengert, muß das Verhältniß für die Stromstärke, bei welcher Sättigung auftritt, sich erweitern, weil ja um so eher Sättigung eintritt, je stärker *ceteris paribus* die Magnetisirung ist.

Die hier angegebenen Gründe würden mich übrigens noch nicht bestimmt haben, den Satz, daß die Magnetisirung ihren Sättigungspunkt bei Stromstärken erreicht, welche der $\frac{2}{3}$ ten Potenz der Stab-Durchmesser proportional sind, als richtig anzuerkennen. Allein auch andre, aus früher gefundenen Sätzen abgeleitete Schlüsse führen verbunden mit den Versuchsergebnissen zu diesem Satze. Ich behalte mir indess

1) Wiedemann, Galv. v. Elektrom. II, 1, S. 325.

vor, diese Schlüsse in Bezug auf den vorliegenden Fall erst später im Zusammenhange mit dem Uebrigen zu geben.

Ueber den Einfluß der Länge auf die Erzeugung des Sättigungszustandes geben die bisher aufgeführten Untersuchungen selbstverständlich keinen Aufschluß, da ja die Kerne alle dieselbe Länge haben. Ich stellte daher zunächst mit *derselben* 12" langen Spirale Versuche an, bei denen ich 4" lange Eisenkerne in dieselbe einführte. Es ergaben sich die nachstehenden Reihen, bei denen zunächst zu bemerken ist, daß die verzeichneten Nadelablenkungen nicht den Magnetismus der Kerne für sich *allein* angeben, sondern daß auch ein Theil der Spiralenwirkung dabei von Einfluß ist. Da nämlich die kurzen und *dünnen* Kerne in der bisher beobachteten Entfernung von 30" von der Nadel zu geringe Nadelablenkung hervorriefen, so sah ich mich genöthigt, die Spirale der Nadel näher zu rücken. In dieser geringeren Entfernung reichten aber die Windungen der 22" weiten Compensationsspirale nicht hin den Einfluß der Magnetisierungs spirale zu compensiren. Da jedoch, wie bereits bemerkt, die Wirkung des Stromes für sich stets der Tangente der Nadelablenkung absolut proportional ist, so konnte dieß nicht daran hindern das Eintreten des Sättigungszustandes bei derselben Stromstärke wahr zu nehmen, als es bei gehöriger Compensation der Spiralenwirkung der Fall gewesen wäre.

9.

Kern 4" lang, 1" dick. Entfernung von der Nadel: 18".

s	m	$\frac{m}{s}$
tg 5° = 0,0875	tg 8° = 0,1405	1607
„ 7 = 0,1228	„ 11 $\frac{1}{3}$ = 0,2004	1640
„ 9 = 0,1583	„ 14 $\frac{5}{8}$ = 0,2609	1648
„ 11 = 0,1944	„ 17 $\frac{13}{16}$ = 0,3212	1652
„ 13 = 0,2309	„ 20 $\frac{15}{16}$ = 0,3824	1665
„ 15 = 0,2679	„ 24 $\frac{1}{4}$ = 0,4505	1682
„ 17 = 0,3057	„ 27 $\frac{3}{8}$ = 0,5178	1693
„ 20 = 0,3640	„ 31 $\frac{13}{16}$ = 0,6168	1692
„ 23 = 0,4245	„ 35 $\frac{3}{4}$ = 0,7199	1695

10.

Kern 4" lang, $\frac{3}{4}$ " dick. Entfernung von der Nadel: 18".

s	m	$\frac{m}{s}$
tg $7^\circ = 0,1228$	tg $9\frac{13}{18}^\circ = 0,1730$	1409
" 9 = 0,1583	" $12\frac{9}{16}^\circ = 0,2229$	1407
" 11 = 0,1944	" $15\frac{1}{8}^\circ = 0,2703$	1388
" 13 = 0,2309	" $18\frac{1}{2}^\circ = 0,3281$	1421
" 15 = 0,2679	" $20\frac{1}{6}^\circ = 0,3826$	1427
" 17 = 0,3057	" $23\frac{1}{2}^\circ = 0,4348$	1422
" 20 = 0,3640	" $27\frac{1}{3}^\circ = 0,5169$	1420
" 23 = 0,4245	" $31\frac{5}{18}^\circ = 0,6082$	1432

11.

Kern 4" lang, $\frac{3}{16}$ " dick. Entfernung von der Nadel: 18".

s	m	$\frac{m}{s}$
tg $3^\circ = 0,0524$	tg $2\frac{1}{8}^\circ = 0,04366$	8332
" 5 = 0,0875	" $4\frac{1}{4}^\circ = 0,07431$	8492
" 7 = 0,1228	" $5\frac{7}{8}^\circ = 0,1029$	8379
" 9 = 0,1583	" $7\frac{11}{16}^\circ = 0,1351$	8525
" 11 = 0,1944	" $9\frac{5}{8}^\circ = 0,1696$	8724
" 13 = 0,2309	" $11\frac{1}{4}^\circ = 0,1989$	8610
" 15 = 0,2679	" $13\frac{3}{16}^\circ = 0,2343$	8742

Diese drei Reihen zeigen keine Sättigung. Ich hatte entschieden erwartet, daß wenigstens bei dem letzten Kerne der ungefähr gleiche Dimensionen mit dem von Hrn. Weber angewandten hat, Sättigung hervortreten würde. Da nun bei Hrn. Weber's Versuch mit einem Kerne von etwa derselben Länge und Dicke gleich von der schwächsten Stromstärke ab Sättigung vorhanden ist, so fürchtete ich, es möchte bei meinem Versuche irgend welches Versehen vorgekommen seyn, obgleich die Analogie mit den Reihen 9 und 10 dem widersprach. Alle drei wichen nur in sofern von den früheren ab, als bei ihnen die Spirale gleichzeitig, und zwar, wie wir sogleich sehen werden, in noch höherem Maasse als der Magnetismus selbst, auf die Nadel einwirkte, d. h. nicht compensirt war.

Ich versah daher nun die compensirende Spirale mit noch einer Anzahl von Windungen, so dafs nun auch in diesem geringen Abstände von der Nadel der Einfluß der Spirale ganz compensirt war, und wiederholte nun die Versuchsreihe No. 11 bis zu höheren Stromstärken.

12.

Kern 4" lang, $\frac{3}{16}$ " dick. Entfernung von der Nadel: $19\frac{1}{2}$ ".

s	m	$\frac{m}{s}$
$\text{tg } 1^\circ = 0,017455$	$\text{tg } \frac{9}{32}^\circ = 0,004945$	2879
" 2 = 0,03492	" $\frac{9}{16}^\circ = 0,00989$	2832
" 3 = 0,0524	" $\frac{19}{16}^\circ = 0,01415$	2700
" 5 = 0,0875	" $1\frac{1}{2}^\circ = 0,02619$	2993
" 7 = 0,1228	" $1\frac{15}{16}^\circ = 0,03376$	2749
" 9 = 0,1583	" $2\frac{1}{4}^\circ = 0,04803$	3032
" 11 = 0,1944	" $3\frac{9}{32}^\circ = 0,05737$	2951
" 13 = 0,2309	" $4\frac{1}{16}^\circ = 0,07110$	3077
" 15 = 0,2679	" $4\frac{9}{16}^\circ = 0,07988$	2980
" 17 = 0,3057	" $5\frac{1}{4}^\circ = 0,09189$	3005
" 20 = 0,3640	" $6^\circ = 0,1051$	2887
" 23 = 0,4245	" $6\frac{3}{8}^\circ = 0,1117$	2631

Diese Reihe zeigt nun trotz der Compensation der Spiralenwirkung auf die Nadel, dasselbe Resultat, wie die vorige, und führt zu dem bereits früher von mir angedeuteten Satze 1), dafs der Sättigungszustand bei kürzeren Stäben später eintritt, als bei längeren.

Man ersieht aus der Reihe, dafs erst bei einer Stromstärke von 20° sich Sättigung bemerkbar macht, während der 12" lange, $\frac{3}{16}$ " dicke Stab bereits bei 7° Sättigung zeigt.

Nach diesem Versuche mufs in der von Hrn. Weber gegebenen Reihe die schwächste magnetisirende Kraft, während, wohl gemerkt, die Spirale den Kern eng umschlofs, wenigstens so grofs gewesen seyn, als die, welche ich erhielt, wenn meine aus vielen Windungen bestehende Spirale von einem Strome durchflossen wurde, welcher die Nadel der Tangentenbussole auf 20° ablenkte.

1) Diese Ann. Bd. 120, S. 577.

Um das Verhältniß des Auftretens der Sättigung zur Länge der Stäbe genauer zu bestimmen, untersuchte ich nun zunächst 9" lange Stäbe, die also auf jeder Seite noch um $1\frac{1}{2}$ " von der Spirale überragt wurden.

Ich stelle der Kürze halber sogleich die Quotienten $\frac{m}{s}$ aller drei untersuchten 9" langen Stäbe, deren Durchmesser $\frac{5}{16}$ ", $\frac{9}{16}$ " und $\frac{3}{8}$ " waren, zusammen. Die Untersuchung wurde im übrigen ganz wie die früheren angestellt.

13.

Kerne von 9" Länge. Entfernung von der Nadel: $19\frac{1}{2}$ ".

	Strom	Durchmesser der Stäbe		
		$\frac{5}{16}$ "	$\frac{9}{16}$ "	$\frac{3}{8}$ "
tg	$1^\circ = 0,0175$			1750
"	$2 = 0,0349$			1809
"	$3 = 0,0524$		2089	1818
"	$5 = 0,0875$	3440	2093	1555
"	$7 = 0,1228$	3470	2000	1378
"	$9 = 0,1583$	3481	1781	1235
"	$11 = 0,1944$	3437	1573	
"	$13 = 0,2309$	3253	1417	
"	$15 = 0,2679$	3021	1284	
"	$17 = 0,3057$	2806	1182	

Die hervorgehobenen Werthe von $\frac{m}{s}$ sind diejenigen, nach denen zuerst Sättigung bemerkbar wird, d. h. die Sättigungspunkte. Es zeigt sich, daß auch hier die Stromstärke der Sättigungspunkte in größerem Verhältniß wächst, als die Kerndurchmesser. Während diese im Verhältniß von 2:3:5 stehen, sind die entsprechenden Stromstärken 524:1229:1945. Vergleichen wir andererseits diese Resultate mit denen bei 12" langen Kernen, so finden wir, daß hier sich dasselbe Verhältniß zeigt, wie bei den früheren Versuchen. In der folgenden Tabelle sind die Quotienten der entsprechenden 12" langen Kerne mit denen in No. 13 zusammengestellt.

Quotienten der Kerne von 12" und 9" Länge und $\frac{5}{16}$ ", $\frac{3}{16}$ "
und $\frac{3}{16}$ " Durchmesser.

Strom	Durchmesser der Kerne					
	$\frac{5}{16}$ "		$\frac{3}{16}$ "		$\frac{1}{8}$ "	
	Länge					
	12"	9"	12"	9"	12"	9"
1°					827	1750
2					829	1809
3	1691		850	2089	788	1818
5	1671	3440	849	2093	649	1555
7	1693	3477	809	2000	545	1378
9	1684	3481	697	1781	496	1235
11	1437	3437	625	1573	427	
13	1292	3253	543	1417	337	
15	1176	3021	482	1284		
17	1066	2806		1182		

Halten wir mit diesen Resultaten auch noch die aus No. 12 zusammen, aus welchen zu ersehen ist, daß bei dem 4" langen $\frac{3}{16}$ " dicken Kerne erst bei der Stromstärke 17° der Sättigungspunkt auftritt, so sehen wir nicht allein, daß Kerne, welche ihrer ganzen Länge nach mit der Spirale bedeckt sind, um so später Sättigung zeigen, je kürzer sie sind, sondern es zeigt sich auch bei dem Verhältniß der Längen 12:9:4 als Verhältniß der entsprechenden Stromstärken 5:7:17.

Wir sehen also, daß die Stromstärken der Sättigungspunkte doch in größerem Verhältniß wachsen, als die Längen abnehmen.

Es war nun die Frage, welches Verhältniß Kerne zeigen würden, die über die Spirale hinausragen. Ich magnetisirte behufs dieser Untersuchung mit derselben Spirale von 12" Länge folgende drei Kerne:

24" lang, $\frac{3}{4}$ " dick; 24" lang, $\frac{1}{2}$ " dick; 18" lang $\frac{5}{16}$ " dick. Es ergaben sich die nachstehenden Quotienten $\frac{m}{s}$.

15.

Strom	Kerne		
	24", $\frac{1}{4}$ "	24", $\frac{1}{4}$ "	18", $\frac{1}{8}$ "
3°			3063
5	2429	1605	2955
7	2489	1612	2803
9	2472	1585	2447
11	2463	1523	2117
13	2438	1365	
15	2377	1253	
17	2198	1126	

Bei diesen Versuchen war die Mitte der Kerne von der Nadel 4 Fuß entfernt. Während nun der 24" lange, $\frac{3}{4}$ " dicke Kern mit der 12" langen Spirale bei 13° den Sättigungspunkt zeigt, beobachtet man bei dem 12" langen Kerne von demselben Durchmesser bei 23° noch keine Sättigung. Der 24" lange, $\frac{1}{4}$ " dicke Kern hat seinen Sättigungspunkt bei 7°, während der 12" lange ihn bei 15° zeigt. Von den beiden $\frac{1}{8}$ " starken, 9" und 18" langen Kernen verhalten sich die Stromstärken des Sättigungspunktes wie 3:11. Wir sehen, daß in allen diesen Fällen die Stromstärken in größerem Verhältniß abnehmen, als die Längen wachsen. Allein die Anwendung einer und derselben Spirale giebt kein einfaches Verhältniß für den Einfluß der Länge der Kerne auf die Erzeugung der Sättigung, weil ja, wie bekannt, nur unter der Bedingung der ähnlichen Bewicklung sich einfache Verhältnisse herausstellen. Dessenungeachtet zeigt diese Zusammenstellung unzweifelhaft, daß die Länge der Spirale im Ganzen von sehr geringem Einfluß auf das Eintreten des Sättigungszustandes ist, daß vielmehr der Haupteinfluß in dieser Beziehung durch die Kernlänge geübt wird. Hiernach ist es naheliegend, daß Buff und Zaminer auch dann noch keine Sättigung beobachtet haben würden, wenn sie bei derselben Länge ihrer Kerne dieselbe Windungszahl der Spirale über deren ganze Länge verbreitet hätten.

IV.

Um das Urtheil über die Wirkung der Länge der Spirale auf die Erzeugung der Sättigung zu vervollständigen, war, wie das Vorangehende zeigt, die Anwendung einer Spirale von anderer Länge erforderlich. Allein andere bereits bekannte Sätze lassen im Voraus Schlüsse auf den Erfolg dieser Aenderung zu.

Wir wissen, daß jeder einzelne Querschnitt auf der ganzen Länge des Kernes eine von den nebenliegenden verschiedene magnetische Intensität hat, und daß bei gleichmäßiger Vertheilung der Spirale der mittlere Querschnitt das Maximum des Magnetismus besitzt. Diefs ist der Fall, mag die magnetisirende Kraft auf alle Theile des Kernes gleich stark wirken oder nicht. *Bei gesteigerter Magnetisirung muß also unter dieser Bedingung zuerst in dem mittleren Querschnitt Sättigung eintreten.* — Nun ist es aber absolut unmöglich, daß nicht der ganze Stab Sättigung zeigen soll, wenn in einem einzigen Querschnitte Sättigung vorhanden ist. Sollte dies nicht der Fall seyn, so müßten ja dann die übrigen Querschnitte in höherem Grade, als dem Strome proportional, magnetisirt werden!

Nach dieser Betrachtung kommt es nicht nur nicht darauf an, daß der ganze Kern mit der galvanischen Spirale bedeckt ist, sondern es muß sogar bei gleicher Windungszahl der Spirale um so eher, d. h. bei geringerem Strome Sättigung auftreten, je mehr die ganze Spirale über dem mittleren Querschnitt angehäuft wird.

Es ist für den vorliegenden Fall wohl zu beachten, daß es dabei durchaus nicht erforderlich ist, daß der *freie* Magnetismus eines und desselben Stabes derselbe zu seyn braucht, wenn Sättigung eintritt. Nach der obigen Darlegung muß vielmehr bei um so geringerem freien Magnetismus Sättigung eintreten, je mehr die Spiralwindungen in der Mitte des Kernes aufgehäuft werden.

Um die hier gemachten Schlüsse durch das Experiment zu prüfen, wandte ich die Hälfte der bisher in Gebrauch

befindlichen Spirale an, welche also nur die halbe Anzahl von Windungen hatte.

Wäre es nun richtig, daß eine kürzere Spirale später Sättigung erzeugt, so wäre bei dieser halben Spirale ein *mehr als doppelter* Strom erforderlich gewesen, um in denselben früher angewandten Stäben Sättigung zu erzeugen.

Von den früheren Stäben wurden nun folgende untersucht: 24" lang, $\frac{1}{2}$ " dick; 12" lang, $\frac{1}{2}$ " dick; 12" lang, $\frac{3}{8}$ " dick. Sie ergaben folgende Resultate.

16.

Strom	Stäbe		
	24", $\frac{1}{2}$ "	12", $\frac{1}{2}$ "	12", $\frac{3}{8}$ "
5°	3765	2012	1145
7	3776	2016	1153
9	3757	2014	1156
11	3718	2021	1153
13	3634	2019	1143
15	3511	1956	1114
17	3271	1833	1077
19		1689	1014
21		1499	938
23			868

Halten wir diese Resultate mit denen derselben Stäbe bei 12" langer Spirale zusammen, so ergibt sich, daß in dem vorliegenden Falle das Product aus Stromstärke und Windungszahl, d. h. die magnetisirende Kraft beim Sättigungspunkte viel geringer ist, als wenn die Spirale doppelte Länge hat.

Hieraus ergibt sich zunächst die Bestätigung der vorn gemachten Schlüsse, *daß nämlich bei um so geringerer magnetisirender Kraft, also auch bei um so geringerem freien Magnetismus Sättigung auftritt, je mehr die Spirale in der Mitte des Kernes aufgehäuft ist; und daraus folgt:*

Das Maximum des Magnetismus ohne Sättigung wird erzeugt, wenn die Spirale den Kern seiner ganzen Länge nach bedeckt.

Aus diesen Resultaten folgt, daß, abgesehen von der erwähnten Anomalie bei schwachen Strömen, immer Sättigung sich zeigen muß, wenn nur in einem Querschnitt solche vorhanden ist, und da dieß bei gleichmäßiger Vertheilung der Spirale stets der mittlere Querschnitt seyn muß, so ist dieser für das Eintreten des Sättigungszustandes maßgebend.

Machen wir nun vorläufig die Annahme, *die magnetisirende Kraft, welche Sättigung erzeugt, ist der Anzahl der Theile des Querschnitts proportional*, so folgt daraus, daß die in cylindrischen Stäben Sättigung erzeugende magnetisirende Kraft den Quadraten der Durchmesser der Cylinder proportional wachsen muß. Da nun aber der wachsende Querschnitt den Magnetismus des ganzen Stabes im Verhältniß der Quadratwurzel seines Durchmessers verstärkt, so muß aus diesem Grunde die Sättigung im Verhältniß von \sqrt{d} früher eintreten, wenn d den Durchmesser des Stabes bedeutet. Die magnetisirenden Kräfte also, bei denen der Sättigungspunkt eintritt, müssen bei verschiedenen Stabdurchmessern im Verhältniß von

$$\frac{d^2}{\sqrt{d}} = d^{\frac{3}{2}}$$

stehen. Wir gelangen also durch diese Annahme zu demselben Satze wie Müller.

Bei Stäben von verschiedener Länge und demselben Durchmesser ändert sich die Menge der Theile des Querschnitts nicht. Es muß also bei solchen in dieser Beziehung die Sättigung bei derselben magnetisirenden Kraft auftreten. Da aber bekanntlich ¹⁾ der Magnetismus den Quadratwurzeln der Längen proportional wächst, wenn *die gleiche Windungszahl* diesen Längen proportional über dieselben vertheilt ist, so muß in diesem Falle die magnetisirende Kraft, bei welcher Sättigung eintritt, mit der Quadratwurzel der Länge *abnehmen*, sie steht im umgekehrten Verhältniß von \sqrt{l} , wenn l die Länge bedeutet.

1) Diese Ann. Bd. 102, S. 209 u. f.

Poggendorff's Annal. Bd. CXXXIII.

Nun steht andererseits fest, daß der Magnetismus der Spirale proportional wächst. Daher muß die Stromstärke, bei welcher Sättigung eintritt, im umgekehrten Verhältniß von \sqrt{V} stehen, wenn verschieden lange Kerne mit einer ihrer Länge proportionalen Windungszahl bedeckt werden. Diese Art der Bewicklung, bei welcher die Windungszahl der Länge proportional wächst, pflegt ähnlich genannt zu werden. Wir wollen daher dieselbe Benennung für diese Vertheilung der Windungen auf der Stablänge beibehalten.

Somit wäre also der Strom, bei welchem Sättigung eintritt, gerade proportional der $\frac{3}{2}$ ten Potenz der Durchmesser und umgekehrt proportional der $\frac{3}{2}$ ten Potenz der Längen, bei ähnlicher Bewicklung der Stäbe.

Um die Richtigkeit dieses Satzes zu prüfen, habe ich zunächst den Fall gewählt, welcher die einfachsten Resultate herbeiführt. Ist nämlich die Formel, wo X den magnetisirenden Strom bedeuten soll,

$$X = \frac{d \sqrt{V}}{\sqrt{L}}$$

richtig, so folgt daraus, daß ähnliche Kerne mit ähnlicher Bewicklung bei derselben Stromstärke (X) den Sättigungspunkt zeigen müssen.

Zunächst wurden in die bereits erwähnte Hälfte der ursprünglichen Spirale, deren innere Lagen ebenfalls auf einen halben Zoll Weite verengert waren, folgende Kerne eingeführt:

Länge:	24"	12"	12"	12"	6"	6"	6"	6"
Durchmesser:	$\frac{1}{2}$ "	$\frac{1}{2}$ "	$\frac{3}{8}$ "	$\frac{1}{4}$ "	$\frac{5}{16}$ "	$\frac{1}{4}$ "	$\frac{3}{16}$ "	$\frac{1}{8}$ "

Ich stelle der Kürze halber sogleich sämtliche Quotienten $\frac{m}{s}$ in eine Tabelle zusammen und bemerke dazu, daß diese Quotienten keine Vergleiche in der Art zulassen, daß man die absoluten Werthe der einen Colonne mit denen der anderen zusammenhält. Dies ist deshalb unmöglich, weil für die verschiedenen Längen andere Entfernungen von dem Meßapparate genommen wurden. Da nämlich die Ent-

fernung von der Bussole für das Auftreten des Sättigungszustandes gleichgültig ist, so wählte ich stets solche Entfernungen, daß die Nadelablenkungen möglichst nicht über 30° und nicht unter 4° wurden. Wie bereits früher besprochen ist, hat dies auf das Eintreten des Sättigungszustandes keinen Einfluß.

17.

Quotienten $\frac{m}{s}$ der Kerne mit der 6" langen $\frac{1}{4}$ " weiten Spirale.

Länge	24"	12"	12"	12"	6"	6"	6"	6"
Dicke	$\frac{1}{4}$ "	$\frac{1}{4}$ "	$\frac{1}{4}$ "	$\frac{1}{4}$ "	$\frac{1}{8}$ "	$\frac{1}{4}$ "	$\frac{1}{8}$ "	$\frac{1}{4}$ "
5°	3656	2012	1145	3023			8243	7988
7	3776	2016	1153	3015			8289	7969
9	3757	2014	1156	2893		9159	8244	7334
11	3654	2021	1153	2757		9187	8261	6888
13	3634	2019	1145	2597		9151	7735	6279
15	3511	1956	1114		1053	9178	7338	
17	3271	1833	1077		1055	9071	7102	
19		1689	1014		1057	8606		
20					1061			
21		1499	938		1065			
23			868		1042			
25					1034			

Behufs des Vergleichs der einzelnen Magnete mit den entsprechenden ähnlichen von doppelt so großen Dimensionen folgen hier dieselben paarweise zusammengestellt.

Quotienten
ähnlicher Kerne mit symmetrischer Bewicklung.

Länge	48"	24"	24"	12"	24"	12"	12"	18"	9"	18"	9"	12"	6"	12"	6"	12"	6"	8"	4"
Dicke	1"	$\frac{1}{2}$ "	$\frac{3}{4}$ "	$\frac{3}{8}$ "	$\frac{1}{2}$ "	$\frac{3}{8}$ "	$\frac{1}{4}$ "	$\frac{3}{4}$ "	$\frac{1}{2}$ "	$\frac{3}{4}$ "	$\frac{1}{4}$ "	$\frac{3}{8}$ "	$\frac{1}{2}$ "	$\frac{1}{4}$ "	$\frac{3}{8}$ "	$\frac{1}{2}$ "	$\frac{1}{4}$ "	$\frac{1}{2}$ "	$\frac{1}{4}$ "
3°	3575	1837														1507	7963	1878	
5	3589	1822	2429	1145	1605	3023								2025		2041	3243	1889	4984
7	3579	1825	2479	1153	1612	3015								2336		2336	3236	1892	5070
9	3440	1722	2472	1156	1585	2898								2393	9153	2042	8244	1406	7334
11	3312	1651	2467	1153	1523	2757	5030	1117	4720	3734	2778			2372	9187	2039	8261	1245	3884
13	3200	1620	2438	1145	1365	2597	5062	1114	4736	3744	2859	1053		2388	9151	1904	7735	1036	6279
15			2377	1114	1253		5060	1115	4728	3758	2850	1055		2366	9178	1760	7338	920	
17			2256	1077	1126		5056	1122	4577	3362	2868	1057		2322	9071	1513	7102		
19				1014			5064	1122	4380	3177	2846	1061		2142	8606	1355			
21							5059	1118	4230	2880	2860	1065		2080					
23							4920	1074			2735	1042		2038					
25							4680	998			1034	1868							

Auch diese Zusammenstellung erlaubt keine Vergleiche der *verschiedenen Paare* unter einander, weder in Bezug auf die Kerndurchmesser, noch in Bezug auf die Längen, weil ja die Weite wie die Länge der Spirale *in dieser Hinsicht* nicht den Kerndimensionen proportional ist.

Diese Tabelle zeigt aber in jedem einzelnen Falle, daß der Sättigungspunkt stets bei derselben Stromstärke eintritt, wenn ähnliche Kerne von den verschiedensten Dimensionen ähnlich bewickelt sind, d. h. wenn bei einer, den Kerndurchmessern proportionalen Weite der Spiral-Windungen die Zahl derselben, und somit auch die Länge der Spirale den Längen der Kerne proportional wächst.

Diese Resultate lassen die Richtigkeit der vorn gemachten Schlüsse nicht bezweifeln. Zunächst erscheint die vorn gemachte Annahme, das Eintreten des Sättigungszustandes sey durch die in jedem Querschnitte eines Cylinders vorhandene Menge der Eisentheile bedingt, in der Natur der Sache begründet. Aus diesem Satze ergeben sich denn die übrigen mit Nothwendigkeit, da die zur Begründung derselben angeführten Sätze bereits bekannt und erwiesen sind.

Diese Versuche haben also gelehrt:

- 1) »Bei gleicher Länge und ähnlicher Bewicklung der Magnetkerne ist die Tangente der Stromstärke, bei welcher der Sättigungszustand auftritt, der $\frac{2}{3}$ ten Potenz der Durchmesser proportional.«

Da es so häufig von den Physikern unbeachtet bleibt, muß ich hier nochmals hervorheben, daß der Satz nur gilt, wenn die Kerne ähnlich bewickelt sind. Das heist in dem vorliegenden Falle, wenn die Weite der entsprechenden Spiralwindungen den Kerndurchmessern proportional ist.

- 2) »Bei gleichem Durchmesser und derselben auf der ganzen Länge der Kerne proportional verbreiteten Windungszahl der Spirale verhält sich die Tangente der Stromstärke, bei welcher Sättigung auftritt, umgekehrt wie die Quadratwurzeln der Stablängen.«

Hieraus folgt:

- 3) »Bei gleichem Durchmesser der Kerne und einer der Länge derselben proportionalen Windungszahl und Länge der Spirale (d. h. bei ähnlicher Bewicklung) ist die Tangente der Stromstärke, bei welcher Sättigung auftritt, der $\frac{3}{2}$ ten Potenz der Längen umgekehrt proportional.«

Nennen wir T die Tangente der Nadelablenkung der Tagentenbussole, welche den Strom misst, d den Durchmesser und l die Länge der Magnetkerne, so ergibt sich:

- 4) »Ist über beliebige Eisenkerne die gleiche Windungszahl der Spirale der Längen proportional verbreitet, während die Weite den Durchmessern proportional ist, so ist

$$T = \frac{d\sqrt[3]{d}}{\sqrt[3]{l}}$$

- 5) Sind Eisencylinder ähnlich bewickelt, d. h. so bewickelt, daß die Windungszahl und die Länge der Spirale der Länge der Kerne proportional, und ebenso die Weite derselben den Kerndurchmessern proportional ist, so ist

$$T = \frac{d\sqrt[3]{d}}{l\sqrt[3]{l}}.$$

Als specieller Fall dieser Formel ergibt sich der hier geprüfte:

»In ähnlichen und ähnlich bewickelten Kernen tritt der Sättigungszustand bei derselben Stromstärke ein.«

Anhang.

In der hier gegebenen, so wie in der Darlegung in diesen Annalen Bd. 120, S. 539, habe ich besonders die beiden Sätze:

- 1) »Der Magnetismus ist ceteris paribus den Quadratwurzeln der Kerndurchmesser genau proportional, wenn die Kerne symmetrisch bewickelt sind,«
- 2) »Der Magnetismus ist ceteris paribus den Quadratwurzeln der Stablängen genau proportional, wenn dieselbe

Windungszahl der Spirale proportional auf den verschiedenen Längen verbreitet ist»,

zur Anwendung gebracht. Die mannigfachen Schlüsse aus denselben, welche wieder zu Resultaten führen, die sowohl mit den Beobachtungen, wie mit andern als richtig anerkannten Sätzen in vollkommener Uebereinstimmung sind, dürften nun wohl diese beiden Gesetze über allen Zweifel erheben! Da aber aus diesen mehrere andere von mir außerdem experimentell nachgewiesene Sätze mit Nothwendigkeit folgen, so dürfte sich darnach auch das Urtheil des Hrn. Beetz modificiren. Dieser Herr sagt nämlich in den Berliner Berichten vom Jahre 1862 S. 471: »dafs Hr. Wiedemann mit seiner Ansicht über die beschränkte Bedeutung der von Hrn. Dub gefundenen Gesetze nicht allein steht, sondern die Meinung vieler Fachgenossen ausgesprochen hat, darf wohl um so mehr hinzugefügt werden, als er seinerseits die Akten über diese Angelegenheit für geschlossen erklärt«.

Vor allen mufs ich hervorheben, dafs ich nur diejenigen Physiker als Fachgenossen anerkennen kann, *welche in dem Fache experimentirt*, also einige Erfahrungen gemacht haben.

Diese Herren sind, so viel mir bekannt ist: Lenz und Jacobi, Müller, Hankel, v. Feilitzsch, v. Waltenhofen und Wiedemann. — Alle diese Herren haben nur über den Durchmesser der Magnetkerne Versuche angestellt. Aufser Hrn. Wiedemann hat auch Niemand dem Satze hinsichtlich der Quadratwurzel der *Stabdängen* widersprochen, was auch wohl, nach den Auseinandersetzungen der vorliegenden Abhandlung, wie der im 120. Bande dieser Annalen, schwer fallen sollte.

Die Hrn. Müller und Hankel sind ursprünglich der Meinung gewesen, dafs der Magnetismus den Quadratwurzeln der Stabdurchmesser proportional ist. Warum die Hrn. Lenz und Jacobi, so wie Hr. Wiedemann den Satz nicht gefunden haben, ist von mir bereits vielfach in diesen Annalen besprochen worden.

Nun hat Hr. v. Waltenhofen am 16. Juni 1865 der Kai-

serl. Akademie in Wien eine Abhandlung vorgelegt: »*Untersuchungen mit bes. Rücksicht auf die Anwendbarkeit der Müller'schen Formel*«. In dieser Abhandlung sagt Hr. v. W., S. 22:

Die Müller'sche Gleichung schließt bekanntlich, wie Müller selbst bereits nachgewiesen hat, die Folgerung in sich, daß — so weit man dem Stabmagnetismus der Stromstärke proportional setzen kann — die durch gleiche Ströme in verschiedenen Eisenstäben erregten Magnetismen den Quadratwurzeln der Stabdurchmesser proportional sind. — Dieses Gesetz hat in den Versuchen von Hankel und von Dub experimentelle Bestätigung gefunden, während Lenz und Jacobi, so wie auch v. Foilitzsch aus ihren Versuchen die Proportionalität mit den Durchmessern selbst gefolgert haben. Wiedemann hat die Gründe angedeutet, welche im Widerspruche mit der Annahme einer allgemeinen Gültigkeit des einen oder des anderen der vorgenannten Gesetze erwarten lassen.«

»Meine Versuche sind zwar ebenfalls weder mit dem einen noch mit dem anderen dieser Gesetze in genauer Uebereinstimmung, liegen aber ganz unverkennbar viel näher einer Proportionalität mit den Quadratwurzeln der Durchmesser, als mit den Durchmessern selbst, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist«:

d	$\frac{n}{\sqrt{d}}$	$\frac{m}{d}$
1,108	0,695	0,660
2,071	0,763	0,530
3,150	0,936	0,638
3,015	0,790	0,455
4,006	0,910	0,455
5,978	0,928	0,380
11,823	0,951	0,277
14,258	1,012	0,268
19,824	1,106	0,248
28,292	1,213	0,228.

Ich habe zuerst darauf aufmerksam gemacht und schon

oftmals hervorgehoben, daß dieses Gesetz nur dann Geltung habe, wenn die Kerne *ähnlich* bewickelt sind, d. h. in dem vorliegenden Falle, wenn die Durchmesser der angewandten Spiralen den Durchmessern der zugehörigen Kerne proportional sind. Es ist daher bei den Versuchen des Hrn. v. Waltenhofen nicht zu verwundern, wenn er nicht genau das Verhältniß der Wurzeln der Durchmesser findet, da er alle von ihm angewandten Kerne von Durchmessern, die zwischen 1,108 und 28,292^{mm} variiren, in ein und dieselbe, 30^{mm} weite Spirale einführt.

Wenn nun Hr. v. Waltenhofen hervorhebt, Wiedemann habe die Gründe angedeutet, weshalb dieß Gesetz nicht erwartet werden könnte und hierfür die auf Seite 328 des Elektromagnetismus Wiedemann's gegebenen Gründe anführt; so kann ich dazu nur bemerken, daß ich bereits nachgewiesen habe, daß die an diesem Orte gemachten Andeutungen nicht stichhaltig sind¹⁾. Hr. Wiedemann hat aber auch noch in diesen Annalen Bd. 117, S. 237 die Unbegründetheit dieses Gesetzes nachzuweisen versucht.

Er sagt an dieser Stelle, das fragliche Verhältniß der Quadratwurzeln der Durchmesser könne aus folgendem Grunde nicht allgemeine Geltung haben. Wenn man Eisenstäbe nach und nach mit sich steigenden Strömen magnetisirt, so steigen die Quotienten (welche wir vorn $\frac{u}{i}$ genannt haben) bei schwachen Strömen an, und erst später werden diese Quotienten constant.

Die vorangehende Untersuchung zeigt dieselbe Erscheinung, und es ist nur die Frage, ob dieser Umstand ein Einwand gegen das Gesetz ist. In gleicher Weise könnte man deshalb das Gesetz für ungültig erklären, weil ja dasselbe nach eingetretener Sättigung ebenfalls nicht mehr zutrifft! Kann man ein Gesetz deshalb verwerfen, weil andere bekannte Gesetze es *unter gewissen Umständen* modificiren? Ist deshalb das Fallgesetz ungültig, weil ein aus dem Fenster geworfener, aufgespannter Regenschirm dasselbe nicht erkennen läßt?

1) Diese Ann. Bd. 118, S. 522 u. f.

Schließlich füge ich noch eine kurze auf die Sache bezügliche Abhandlung des Hrn. v. Feilitzsch bei, die er mir in Folge seiner bekannten Freundlichkeit und Liebe zur Wissenschaft zur geeigneten Publication übergeben hat. Dieselbe zeigt, daß auch unter anderen Umständen die von mir früher bei den Versuchen von Lenz und Jacobi vorgenommene Correction ¹⁾ hinsichtlich der Weite der Spirale sich als begründet erweist, und daß andererseits auch die Versuche des Hrn. v. Feilitzsch das fragliche Wurzelverhältniß unter den von mir angegebenen Bedingungen (nämlich der symmetrischen Bewicklung!) herausstellen.

Ich will noch gleich im Voraus darauf aufmerksam machen, daß, wenn Hr. v. Feilitzsch etwas über 10 Proc. Zunahme durch eine enganschließende Spirale beobachtet, dies ziemlich genau mit den Beobachtungen von Lenz und Jacobi, welche ich früher als Correction ihrer Versuche benutzte, übereinstimmt. Ich habe daselbst $\frac{1}{11}$ des Magnetismus genommen. Daß es hier $\frac{1}{10}$ ist, dürfte wohl wenigstens zum Theil seinen Grund darin haben, daß die mittlere Weite der Spirale von kleinem Durchmesser 10,94^{mm} beträgt, während die von dem großen Durchmesser 22,5^{mm} ist. Es hat also die weite Spirale etwas mehr als doppelten Durchmesser.

Meinem neulichen Versprechen gemäß übersende ich Ihnen im Folgenden eine Notiz über einen Versuch betreffend das magnetische Moment in einem Eisenkern, erregt durch Spiralen von verschiedener Weite.

Der Eisenkern war 111^{mm} lang und bis auf 7^{mm} von jedem Ende mit plattgewalztem Silberdraht in 6 Lagen umwunden. Die Windungszahl der Lagen betrug

1., 79; 2., 81; 3., 84; 4., 80; 5., 89; 6., 88 Windungen, also in Summa 501 Windungen. Ueber den Eisenkern wurde nämlich eine einfache Schicht Seidenpapier mit Schellackfirniß geklebt, dieses mit Collodium überzogen und darauf der unüberspinnene Draht so gelegt, daß die be-

1) Elektromagnetismus S. 210.

nachbarten Windungen sich nicht berührten. Dann folgte wieder gefirnissetes Seidenpapier und Collodium, hierauf die zweite Drahtlage u. s. f. Durch ein empfindliches Galvanometer wurde constatirt, daß kein Uebergang eines starken Stromes weder von einer Drahtlage zur andern noch von der letzten zum Eisenkern stattfand. Es betrug

der Halbmesser des Eisenkerns $r_1 = 10,5^{\text{mm}}$
 der Halbmesser der äußersten Drahtlage . . $r_2 = 11,38^{\text{mm}}$
 also der mittlere Halbmesser der Drahtschicht

$$r = \frac{r_1 + r_2}{2} = 10,94^{\text{mm}}$$

sonach $r^2 = 119,68^{\text{mm}}$.

In ähnlicher Weise wurden 6 Lagen, jedoch überspannten Kupferdrahtes, mit Beibehaltung der obigen Windungszahl für jede Lage, auf einen geschlitzten Messingcylinder gelegt. Es betrug

der Halbmesser des Messingcylinders . . . $R_1 = 21^{\text{mm}}$
 der Halbmesser der äußersten Drahtlage . . $R_2 = 24^{\text{mm}}$
 also der mittlere Halbmesser der Drahtschicht

$$R = \frac{R_1 + R_2}{2} = 22,5^{\text{mm}}$$

sonach $R_2 = 506,25^{\text{mm}}$.

Die so gewonnene Vorrichtung wurde seitlich von einem Magnetometer mit sehr kurzen Magneten aufgestellt, so daß die Axe des Eisenkernes in dessen Ostwestrichtung und seine Mitte östlich in einem Abstände $= 500^{\text{mm}}$ von der Magnetaxe sich befand. Die Beobachtung geschah von der Südseite her in herkömmlicher Weise, und der Abstand der Scale von der Spiegelfläche betrug $2611,5^{\text{mm}}$, der Strom von zwei grove-poggendorff'schen Elementen bewegte sich stets durch beide Drahtlagen nacheinander, jedoch unter drei verschiedenen Umständen.

1) Es befand sich die größere Spirale allein an der angegebenen Stelle, die kleine mit dem Eisenkern wurde dagegen so fern vom Magnetometer in die Leitung eingeschaltet, daß sie auf dasselbe nicht mehr merklich wirken konnte.

2) Es wurde die engere Spirale mit dem Eisenkern centrisch in die weitere gelegt und beide widersinnig miteinander verbunden, so daß sie mit der Differenz auf den Eisenkern und das Magnetometer wirkte.

3) Beide Spiralen wurden mit Beibehaltung der vorigen Lage gleichsinnig mit einander verbunden, so daß sie mit der Summe auf den Eisenkern und das Magnetometer wirkten.

Bei Beginn und zum Schluß des Versuchs wurde der Stand des Magnetometers beobachtet. Derselbe hatte sich nur unmerklich (von 532,40 bis 530,47 Theilstriche) während der 28 Minuten betragenden Dauer geändert. Jedesmal wurden 5 Ausschläge nach rechts und 5 Ausschläge nach links am Galvanometer beobachtet, dieselben notirt, und für alle drei Umstände solches für einen rechtläufigen wie für einen mit einem eingeschalteten Commutator umgekehrten Strom wiederholt. Das Mittel aus jeden 10 Beobachtungen wurde als Gleichgewichtslage des abgelenkten Magneten nach rechts oder nach links betrachtet, und die halbe Differenz zweier solcher Mittel gab die Gröfsen der scheinbaren Ablenkungen für die Umstände 1. 2. 3. — Die scheinbare Ablenkung ist die Tangente des doppelten Winkels von der wahren Ablenkung und der Tangente der wahren Ablenkung proportional sind die Momente der ablenkenden Ursachen in 1. 2. 3. Es ergab sich

für die Umstände . . .	1	2	3
eine scheinbare Ablenkung			
in Theilstrichen der			
Scala ¹⁾	30,37	9,51	319,29
sonach eine Tangente der			
wahren Ablenkung .	0,005813	0,001820	0,060905

1) Aus 1. erfahren wir das Moment der weiteren Spirale $J = 0,005813$. Das der engeren Spirale läßt sich, weil mit dem Eisenkern in fester Verbindung, nicht gesondert beobachten, es findet sich aber $i = I \frac{r^2}{R^2} = 0,001374$ (der Fehler kann höchstens 0,0015 dieses Werthes betragen). Sonach ist $J + i = 0,007187$ und $J - i = 0,004439$.

1) I. e. Millimeter.

2) Aus 2. ergeben sich die Differenzen der Momente der engern und der weitem Spirale, sowie des Eisenkernes, in sofern er von der weiten Spirale erregt wird M_1 , und in sofern er von der engen Spirale erregt wird M_2 . Es ist

$$J - i + M_1 - M_2 = 0,001820$$

$$0,004439 - 0,001820 = M_2 - M_1 = 0,002619 \quad (\alpha)$$

3) Aus 3. ergeben sich die Summen aller unter 2 genannten Momente; es ist also

$$J + i + M_1 + M_2 = 0,060905$$

$$M_1 + M_2 = 0,060905 - 0,007187 = 0,053718 \quad (\beta)$$

Endlich ergibt sich durch Summirung von α und β

$$2M_2 = 0,056337; \quad M_2 = 0,028168$$

und durch Subtrahiren von α und β

$$2M_1 = 0,051099; \quad M_1 = 0,025549,$$

und hiernach ist endlich

$$\frac{M_2}{M_1} = 1,1015.$$

Es ist also das magnetische Moment eines Eisenkerns um etwa 10 Proc. grösser bei sehr eng anliegender Spirale, als wenn die erregende Spirale bei gleichem galvanometrischen Effect den doppelten Durchmesser des Eisenkernes besitzt. —

Nachdem so auch von einem *Fachgenossen* die von mir angewandte und von Hrn. Wiedemann angegriffene Correction der Versuche der HH. Lenz und Jacobi durch anderweitigen experimentellen Nachweis als begründet erwiesen ist, bin ich wohl berechtigt die Versuche jener Physiker, wie die v. Feilitzsch's selbst als Beweis für das von mir vertheidigte Gesetz anzusehen. Da hiernach Hr. Wiedemann mit seiner Meinung von der Complicirtheit des Gesetzes unter allen Fachgenossen allein stehen bleibt, so dürfte sich denn doch die Notiz des Hrn. Beetz zunächst hinsichtlich der beiden hier erwähnten Gesetze als irrthümlich erweisen.

Hoffentlich werde ich bald Gelegenheit haben, wie bereits früher den Thomson'schen Satz, einige andere von

mir aufgestellten Sätze als nothwendige Folge der in Rede stehenden beiden Gesetze nachzuweisen, so daß auch diese von nicht beschränkterer Bedeutung sich ergeben werden, als sie wegen der Gleichzeitigkeit anderer Gesetze überhaupt seyn können.

Berlin, den 14. Januar 1868.

IV. *Ueber Darstellung künstlicher Leuchtsteine; von Dr. A. Forster.*

(Vorgetragen in der berner naturf. Gesellschaft den 26. Januar 1867 und mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Die in den verschiedenen Lehrbüchern und Zeitschriften für Chemie und Physik angeführten Darstellungsmethoden sind einerseits so umständlich, und andererseits so allgemein gehalten, daß es Jemandem, der sich nicht speciell mit der Darstellung dieser interessanten Körper beschäftigt hat, kaum gelingen wird, einen guten Leuchtstein herzustellen, ehe er sich durch viele mißglückte Versuche die nöthige Uebung und das Beobachten gewisser, anscheinend unwesentlicher, Bedingungen, deren genaue Angabe in fast allen Vorschriften vermißt wird, angeeignet hat. Genau so erging es auch mir, als ich, angeregt durch die schönen Phosphore Geißler's in Bonn, die Darstellung derselben versuchte. Alle meine ersten Versuche ergaben nicht leuchtende, oder nur sehr schwach leuchtende Präparate, so daß nur das lebhafte Interesse für die in ihrem Wesen so räthselhafte Erscheinung der Phosphorescenz mir den Muth zu weiteren Versuchen erhielt, welche endlich vom besten Erfolge gekrönt wurden. Im Nachfolgenden gebe ich die Resultate von nahezu 500 Versuchen, welche ich zur Ermittlung der günstigsten Verhältnisse angestellt habe, mit derjenigen Kürze, welche die Natur der Sache verträgt. Sollte ich zuweilen weitläufig erscheinen, so bitte ich dieß mit dem Bestreben,

Vorschriften zu geben, bei deren Befolgung auch der Ungeübtere vor Misserfolgen möglichst geschützt ist, entschuldigen zu wollen.

Die von mir im Verlaufe beschriebenen Methoden machen keinen Anspruch auf Neuheit im *Princip*, da ich von denselben Materialien ausgehe, wie alle früheren Darsteller; doch hat sich bei den angestellten Versuchen manches Neue gefunden, dessen Veröffentlichung für den Physiker und Chemiker nicht ohne Interesse seyn dürfte.

Wie alle früheren Darsteller, gehe ich von den Verbindungen der Erdalkalimetalle Calcium, Baryum und Strontium aus. Die schönsten Leuchtsteine erhielt ich stets aus Strontian- und Barytpräparaten, während mir Kalkpräparate, welche bisher mit besonderer Vorliebe verwendet wurden, meist ungenügende Resultate gaben.

Nach den bisherigen Vorschriften werden die künstlichen Leuchtsteine alle mit Anwendung eines Offenfeuers in Thon- oder Porcellantiegeln dargestellt. Schon die Anwendung eines Offenfeuers hat große Unbequemlichkeiten und Unsicherheit, und es war daher mein erstes Bestreben, dasselbe aus den Darstellungsmethoden zu eliminiren. Durch Einführen gewöhnlicher Platintiegel, welche über einer guten Bunsen'schen Gaslampe mit aufgesetztem Schornstein, zuletzt über einem einfachen Bunsen'schen Gasgebläse, wie solches wohl in allen Laboratorien vorhanden seyn dürfte, in einem beliebigen Grade des Glühens erhalten werden können, glaube ich eine wichtige Vereinfachung der dermaligen Darstellungsmethoden erreicht zu haben.

Durch das leichte Reguliren der Flamme hat man ein sehr einfaches und sicheres Mittel in der Hand, die Temperatur der glühenden Substanzen zu steigern oder zu erniedrigen. Dieser Umstand ist von großer Wichtigkeit, denn ebenso wie man bei Anwendung einer zu niedrigen Temperatur keine schön leuchtende Präparate erhält, zerstört ein zu andauernder und zu intensiver Hitzgrad das Leuchtvermögen der darzustellenden Phosphore. Alle Schriftsteller, welche sich mit der Darstellung künstlicher Leuchtsteine be-

schäftigt haben, erwähnen dieses Umstandes, besonders E. Becquerel in seinen schönen Arbeiten über Phosphorescenz. Aus der Nothwendigkeit, dieser Eigenthümlichkeit Rechnung zu tragen, entsprangen dann die complicirten Methoden, wie z. B. Becquerel¹⁾ eine für die Darstellung eines Leuchtsteines aus Marienglas angiebt. Es begreift sich nun leicht, daß man bei Anwendung eines Platintiegels und einer Glasflamme die Temperatur weit sicherer auf dem eben erforderlichen Intensitätsgrade erhalten kann, als bei Anwendung eines Kohlenfeuers und dickwandigen Porcellan- oder Thontiegels.

Es könnte leicht ein gewisses Bangen um dem Platintiegel sich geltend machen, wenn ich vorschlage, kohlen sauren Strontian und Schwefel in demselben der höchsten Hitze eines Bläsetisches auszusetzen; ich brauche jedoch kaum daran zu erinnern, daß es ja eine Eigenthümlichkeit der sogenannten edlen Metalle ist, daß ihre Sauerstoff- und Schwefelverbindungen in erhöhter Temperatur nicht bestehen können, um diese Besorgniß zu heben. Sollte sich in der That Schwefelplatin bilden, so zerfällt dies bei erhöhter Temperatur sofort in Schwefeldampf, welcher, mit Luft in Berührung kommend, zu schwefliger Säure verbrennt, und Platin, welches äußerlich nicht verändert erscheint. Wenn ich auch nicht gerade behaupten will, daß die Darstellung künstlicher Leuchtsteine nach dieser Methode dem betreffenden Tiegel von Vortheil sey, so kann ich doch auf der andern Seite versichern, *sehr viele* Phosphore in demselben Tiegel dargestellt zu haben, ohne daß diese Operationen demselben mehr geschadet hätten als die eben so oft wiederholte Einwirkung einer sehr hohen Temperatur allein gethan haben würde. In jedem Laboratorium finden sich indessen ältere Platintiegel, welche etwa der Risse oder kleinen Löcher im Boden wegen, zu vielen Zwecken nicht mehr brauchbar sind. Solche Tiegel eignen sich immer noch zu unserm Zwecke,

1) Vergl. Becquerel: *Note sur la phosphorescence produite par insolation.*

Ann. de Chim. et de Phys. 1847, T. XXII, p. 244.

ohne den Besitzer derselben in Besorgniss um ihre Existenz zu versetzen. Ich habe aber auch in ganz neuen Tiegeln häufig Phosphore dargestellt, ohne dieselben irgend einen Schaden leiden zu sehen und kann daher aus eigener Erfahrung diese Operation als für den Platintiegel unschädlich bezeichnen. Da es aber vorkommen kann, daß Leuchtsteine bei etwas zu hoch gestiegener Temperatur vollkommen fest an die Tiegelwand anschmelzen, so muß man mit dem Ablösen etwas vorsichtig seyn, um den Tiegel nicht zu verbiegen.

Gewisse Leuchtsteine, welche keine sehr hohe Temperatur bedürfen, lassen sich auf dieselbe Weise auch in kleinen Porcellantiegeln herstellen. Was die Aufbewahrung der fertigen Leuchtsteine betrifft, so kommt es darauf an, sie sorgsam vor der Einwirkung feuchter Luft zu schützen und halte ich zu diesem Zwecke das folgende Verfahren stets ein. Ich verfertige mir im Vorrath eine Anzahl an einem Ende zugeschmolzener Glasröhren von möglichst weißem Glase, welche einen innern Durchmesser von etwa 10 Mm. und eine ungefähre Länge von 15 Cm. haben. Während der glühende Tiegel mit dem vollendeten Präparate sich an der Luft abkühlt, erhitze ich nun eine solche Röhre vom zugeschmolzenen Ende beginnend und allmählig nach dem offenen Ende fortschreitend in einer Gasflamme, und sauge mit einem dünnen Röhrchen fortwährend die erhitze, immer mit Spuren von Wasserdampf beladene Luft aus der Röhre aus. Es gelingt in dieser Art rasch die Röhre vollkommen auszutrocknen. Ist inzwischen der Tiegel so weit abgekühlt, daß man denselben, ohne sich zu verbrennen, mit den Fingern anfassen kann, so fülle ich seinen Inhalt unmittelbar in die noch warme Röhre und schmelze sofort auch das andere Ende derselben zu. Ist jedoch der Tiegel noch zu heiß, so lasse ich die ausgetrocknete Röhre, bis derselbe sich hinlänglich abgekühlt hat, in einem Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure liegen. Die ganze Operation des Austrocknens würde illusorisch werden, wenn man diese Vorsicht versäumte, da sich beim Erkalten immer ein Hauch

von Feuchtigkeit in der Röhre verdichtet. Die Röhre selbst wähle ich von einer mittleren Wanddicke, indem zu dünnes Glas beim Zerschmelzen sehr leicht zusammenfällt, und andererseits in einer bedeutenden Wandstärke zu viele ultraviolette, Phosphoreszenz erregende Strahlen absorbiert werden.

Osann's Behauptung, wonach die Feuchtigkeit der Leuchtkraft künstlicher Phosphore keinen Eintrag thun soll, habe ich bei meinen Versuchen nicht bestätigt gefunden, wie aus dem Folgenden hervorgeht.

Durch Glühen von kohlen saurem Strontian mit Schwefel wurde ein sehr schön grün leuchtendes Schwefelstrontium (siehe später) dargestellt und dasselbe in zwei Röhren gleichmäfsig vertheilt. Auf ihr Leuchtvermögen geprüft, zeigten sich beide Hälften vollkommen gleich. Nun wurde die eine Röhre zugeschmolzen, die andere mit destillirtem Wasser gefüllt und ebenfalls zugeschmolzen. Eine sofort angestellte Vergleichung des Leuchtvermögens ergab keinen merklichen Unterschied; aber schon nach einer halben Stunde war das Leuchtvermögen des unter Wasser eingeschmolzenen Schwefelstrontiums bedeutend geschwächt; nach 24 Stunden war die Schwächung noch bedeutender und nach 48 Stunden zeigten nur noch einige zerstreute Punkte ein schwach hellgrünes Licht.

2. Ein schön gelb leuchtendes Schwefelbarium, erhalten durch Reduction von schwefelsaurem Baryt durch Wasserstoffgas (siehe später) wurde in gleicher Weise in zwei Röhren vertheilt, von denen die eine (nachdem ich mich von dem gleich starken Leuchtvermögen beider Hälften überzeugt hatte) zugeschmolzen, die andere mit destillirtem Wasser gefüllt und dann ebenfalls zugeschmolzen. Gleich nach der Berührung mit Wasser änderte das anfangs gelblich-weiße Schwefelbarium seine Farbe, indem es grau-röthlich wurde; dabei erwies es sich als nur noch sehr schwach leuchtend. Nach 24 Stunden war das Leuchtvermögen, bis auf einige schwachgelbe Punkte, verschwunden; nach 48 Stunden wurden nur noch 2 bis 3 Punkte durch kräftige Insolation mit Sonnen- oder Magnesiumlicht sehr schwach gelbleuchtend.

Mit diesen Versuchen steht die Angabe Osann's (Gmelin, Handbuch der anorg. Chemie 5. Aufl. Bd. I, S. 183), wonach die von ihm dargestellten Realgar- und Antimonleuchtsteine nach langem Aufbewahren unter Wasser ihre Leuchtkraft nicht verloren, in directem Widerspruch.

Der folgende Versuch zeigt, daß nicht nur das flüssige Wasser, sondern auch der in der Luft suspendirte Wasserdampf auf das Leuchtvermögen gewisser Leuchtsteine in hohem Grade schädlich einwirkt und daß demnach sofortiges Einschmelzen der fertigen Leuchtsteine keine überflüssige Vorsicht ist.

Die Einwirkung von Schwefel auf kohlen sauren Strontian hatte einen schön grün leuchtenden Stein geliefert. Derselbe wurde in drei Röhren eingeschmolzen. Der Inhalt einer dieser Röhren wurde nun auf einen Porcellanteller entleert und mit demselben in den Keller gestellt. Nach 24 Stunden hatte sich das Aeußere des Schwefelstrontiums schon sehr verändert. Das in den Röhren hell-schwefelgelbe Präparat hatte eine grünlichgraue Färbung angenommen und war im Leuchtvermögen bereits etwas geschwächt. Nun wurde der Teller in ein unbewohntes Zimmer gestellt und etwa 14 Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde der Inhalt der zweiten Röhre neben den eben besprochenen auf den Teller geschüttet und ihr Leuchtvermögen unmittelbar verglichen. Es ergab sich hierbei ein außerordentlich starker Unterschied, indem das Schwefelstrontium, welches an der Luft gestanden hatte, kaum noch halb so stark leuchtete als dasjenige, welches in der zugeschmolzenen Röhre aufbewahrt worden war. Bemerken will ich noch, daß der zersetzte Leuchtstein stark nach Schwefelwasserstoff roch.

Es scheint hieraus hervorzugehen, daß nicht alle Leuchtsteine gleich empfindlich gegen die Einwirkung des Wassers, sey es als Flüssigkeit, sey es als Dampf, sind; indessen wird man jedenfalls gut thun, Leuchtsteine, welche man aufzubewahren wünscht, in der oben angegebenen Weise sofort nach ihrer Bereitung in erwärmte Glasröhren einzuschmel-

zen. So eingeschmolzen halten sie sich jahrelang, ohne von ihrem Leuchtvermögen das Mindeste einzubüßen.

In Bezug auf das Aufbewahren muß ich noch vor dem Schütteln der mit künstlichen Leuchtsteinen gefüllten Röhren warnen. Die meisten Leuchtsteine erscheinen in Form größerer oder kleinerer zusammengebackener Stückchen, und leuchten als solche viel glänzender als wenn dieselben durch starkes Schütteln der Röhren in Pulver verwandelt werden. Die fertigen zugeschmolzenen Röhren bewahrt man am sichersten in einem geschlossenen Kästchen von der Länge der Röhren, in welchem man dieselben neben einander durch Einklemmen in Korkstückchen unverrückbar befestigt.

Auch mir wollte es, gleich wie einem früheren Beobachter, scheinen, daß künstliche Leuchtsteine, welche längere Zeit im Dunkeln verweilt haben, nach der Insolation ein glänzenderes Licht ausstrahlen als solche, welche längere Zeit dem Lichte ausgesetzt blieben. Es scheint mir daher zweckmäßig, solche Körper in geschlossenen Kästchen aufzubewahren, damit sie nicht immer der erregenden Wirkung der Lichtstrahlen ausgesetzt sind.

Zum Beleuchten der Phosphore hat, meines Wissens, zuerst Schrötter (Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. zu Wien, 1865, No. XII, S. 77) das Magnesiumlicht empfohlen. In der That hat sich auch mir dasselbe als höchst einfach und zweckmäßig erwiesen. Wenn auch die zu beschreibenden Leuchtsteine kein unmittelbares Sonnenlicht bedürfen, so ist man doch an ein leicht zu verdunkeltes Zimmer gebunden, was nicht immer zur Verfügung steht. Durch die Anwendung von Magnesiumlicht wird aber die ganze Sache sehr vereinfacht, indem man Abends in einem nicht erleuchteten Zimmer experimentirt. Guten Magnesiumdraht kann man an jedem Zündhölzchen entzünden und ist so in die angenehme Lage versetzt, auch bei abendlichen Vorträgen die betreffenden Versuche zeigen zu können. Ich will nicht unterlassen, auf eine kleine Vorsichtsmaafsregel hier aufmerksam zu machen. Der blendende Glanz, mit welchem das Magnesium verbrennt, ermüdet die Augen so sehr, daß sie

für die sanftern Farben der leuchtenden Phosphore nicht mehr gehörig empfänglich sind, und es ist daher, um die ganze Schönheit des eigenthümlichen Phosphoreszenzlichtes zu empfinden, nöthig, während der Dauer des Beleuchtens die Augen fest zu schließen und das Gesicht gleichzeitig nach einer entgegengesetzten Richtung zu wenden. Erst auf die Aufforderung des Experimentirenden hin, wenn der brennende Draht erloschen ist, öffne man die Augen, worauf man dann mit Bewunderung die prächtige Farben der leuchtenden Phosphore bemerken wird.

In Bezug auf die Dauer der Beleuchtung empfehle ich, guten Draht vorausgesetzt, ein Stück desselben anzuwenden, welches in etwa 8 bis 10 Secunden verbrennt. Längere Dauer hat keinen verbessernden Einfluss auf das Leuchten. Wenn Schrötter sagt (a. a. O.): »Körper, welche durch Bestrahlung für einige Zeit selbstleuchtend werden, und hiezu einer Einwirkung des Sonnenlichtes (Insolation) von 5 bis 10 Minuten bedürfen, erhalten, vom Magnesiumlichte bestrahlt, das Maximum ihrer Leuchtkraft in wenigen Secunden«, so glaube ich hieraus schließen zu müssen, daß Schrötter dem Magnesiumlichte stärkere Phosphoreszenz erregende Eigenschaft zuschreibt, als dem Sonnenlichte. Habe ich Schrötter recht verstanden, so muß ich, in Bezug auf die später zu beschreibenden künstlichen Leuchsteine, diesem Ausspruche widersprechen. Ich kann das Magnesiumlicht nur als ein *recht gutes Ersatzmittel für fehlendes Sonnenlicht* betrachten, ohne es dagegen dem Sonnenlicht auch nur für äquivalent, geschweige denn für überlegen zu halten. Sofern mir Beides zur Verfügung steht, werde ich unbedenklich Sonnenlicht vorziehen. Einer Bestrahlung von 5 bis 10 Minuten habe ich niemals bedurft um das Maximum der Leuchtungsfähigkeit zu erreichen, im Gegentheil halte ich ein länger als 8 bis 10 Secunden dauerndes Aussetzen an das unmittelbare Sonnenlicht eher für schädlich denn für nothwendig oder nützlich. Gewisse, weniger brechbare Farben scheinen mir durch Sonnenlicht

schöner und glänzender erregt zu werden, wie z. B. das Gelb und Roth.

Gut Phosphoreszenz erregend wird ferner, wie leicht vor auszusehen, das elektrische Kohlenlicht, während mir Drummond'sches Kalklicht nur geringe Wirkung gab. Das Letztere war ebenfalls zu erwarten, da es bekannt ist, daß dieses Licht sich auch zum Photographiren wenig eignet, und Becquerel's schöne Arbeiten es als bewiesen erscheinen lassen, daß dieselben Strahlen vorzüglich eine Phosphoreszenz erregende und chemische Wirksamkeit besitzen.

Böttger (polytechn. Notizblatt) hat im vorigen Jahre gezeigt, daß auch das sehr weiße Licht, mit welchem ein Gemenge von Schwefelkohlenstoffdampf und Stickstoffoxydgas verbrennt, künstliche Leuchtsteine zum kräftigen Phosphoresciren erregt. Dieses Verhalten durfte man ebenfalls der chemischen Wirksamkeit des genannten Lichtes nach erwarten. Befestigt man eine der bekannten Geißler'schen Röhren, welche eine Spur Stickstoff enthält, über einem Kästchen mit phosphorescirenden Substanzen, so genügt das verhältnißmäßig immerhin wenig intensive Licht, welches der hindurchgehende Funkenstrom eines Inductionsapparates erzeugt, um die Leuchtsteine zum Phosphoresciren zu bringen. Eben wegen der geringen Intensität des erregenden Lichtes kann man hierbei leicht erkennen, daß das Phosphoresciren schon *während* der erregenden Beleuchtung stattfindet, was man bei der Beleuchtung durch Sonnen- oder Magnesiumlicht nicht direct beobachten kann.

Im Allgemeinen wird man erwarten dürfen, daß jede Lichtquelle, welche kräftige chemische Wirkungen ausübt, auch gut Phosphoreszenz erregend wirkt. Nun ist aber kein derartiges künstliches Licht so äußerst leicht herzustellen als Magnesiumlicht, welches sich daher als bestes Ersatzmittel für Sonnenlicht empfiehlt.

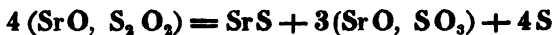
Ich wende mich nun nach diesen allgemeinen Bemerkungen zur speciellen Beschreibung der Darstellungsmethoden. Zuerst beschreibe ich die Darstellung künstlicher Leuchtsteine aus Strontianpräparaten, dann die aus Barytpräpara-

ten. Zuletzt folgen die Versuche zur Herstellung solcher aus Kalkpräparaten.

I. Strontian-Leuchtsteine.

1. Ausgehend von unterschwefligsaurem Strontian.

Darstellung. Man löse einerseits 49,6 Grm. krystallisirtes unterschwefligsaures Natron, andererseits 31,7 Grm. Chlorstrontium in möglichst wenig Wasser, vermische die Lösungen und setze etwa das doppelte Volum der vereinigten Lösungen starken Alkohol hinzu. Der unterschwefligsaure Strontian scheidet sich dann in seidenglänzenden Kryställchen aus, welche sich nach etwa 12stündigem Stehen als eine ziemlich dicke Schicht am Boden abgesetzt haben. Man filtrire ab und trockne in gelinder Wärme auf dem Filter. Auswaschen ist, wie später gezeigt werden soll, nicht nothwendig. Analog der Zersetzungsgleichung für das entsprechende Barytsalz darf man wohl annehmen, daß sich der unterschwefligsaure Strontian beim Glühen nach der Formel:



zersetze.

Aus einer Reihe von etwa 25 Versuchen, welche alle gleiches Resultat ergaben, führe ich nur einige Belegversuche an.

Versuch 1. In einem kleinen Platintiegel wurden etwa 3 Grm. des so erhaltenen Salzes $\frac{1}{2}$ Stunde lang über einer guten Bunsen'schen Lampe, dann 7 Minuten lang über dem Gasgebläse geglüht. Nach dem Erkalten zeigte sich die Masse weiß, vollkommen geschmolzen und leuchtete *schön gelb-grün*.

Versuch 2. Da die Masse bei dem vorigen Versuch sehr fest an die Tiegelwände anschnolz und nur mit großer Vorsicht davon abgelöst werden konnte, ohne dem Tiegel zu schaden, so versuchte ich das Glühen in einem kleinen dünnwandigen Porcellantiegel. Die Masse erschien aber nach entsprechendem Glühen vollkommen ungeschmolzen, hell schwefelgelb und leuchtete *schwach gelb-grün*. Aus dem

Umstände, daß die der Tiegelwand zunächst liegenden Stückchen viel stärker leuchteten als die entferntern, geht hervor, daß die Temperatur in dem Tiegel nicht hoch genug war, um dem Leuchtstein sein höchstes Leuchtvermögen zu ertheilen. Zur Darstellung künstlicher Leuchtsteine aus unterschweifligsaurem Strontian ist demnach für Gasflammen die Anwendung von Porcellantiegeln unzulässig.

Versuch 3. Unterschweifligsaurer Strontian in einem Platintiegel geglüht, und zwar

15 Minuten über einer guten Lampe,

4 " über dem Gebläse,

lieferte eine weiße, geschmolzene, schön gelb-grün leuchtende Masse.

Versuch 1 und 3 beweisen, daß die Dauer des Glühens nicht sehr ängstlich gezählt zu werden braucht, da eine Verlängerung des Glühens von etwa 18 Minuten ohne merklichen schädlichen Einfluß blieb. Im Allgemeinen empfiehlt sich nach meinen Versuchen ein Glühen von 15 Minuten über einer guten Lampe und dann 5 Minuten über dem Gebläse. Das Glühen über dem Gebläse muß unmittelbar nach dem Glühen über der Lampe erfolgen, so daß nicht zwischen beiden der Tiegel aus dem sichtbaren Glühen kommt. Diese Regel gilt auch für die Darstellung sämtlicher übriger Leuchtsteine.

Ein eigenthümlich verschiedenes Verhalten beim Glühen zeigt der auf verschiedene Weise dargestellte unterschweifligsaure Strontian.

Fügt man zu einer wässerigen Lösung von 42,3 Grm. salpetersaurem Strontian eine Lösung von 49,6 Grm. unterschweifligsaurem Natron, dann das doppelte Volum Alkohol, so erhält man, bei gleicher weiterer Behandlung wie oben, ein Präparat, welches unter den Bedingungen, wie sie für Versuch 1 und 3 (selbstverständlich auch 2) angeführt worden sind, unschmelzbar ist. Bei Anwendung von salpetersaurem Strontian muß man mehrmals durch Decantation mit Alkohol auswaschen, um alle Salpetersäure zu entfernen, welche sehr nachtheilig wirkt.

Versuch 4. Unterschweifligsaurer Strontian, nach der soeben angeführten Methode aus salpetersaurem Strontian dargestellt, wurde in demselben Platintiegel wie 1 und 3 eine halbe Stunde über einer guten Lampe, dann 7 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die resultierende Masse war weiß, ungeschmolzen, an den Rändern kaum gesintert und leuchtete *schön gelb-grün*.

Ich bin der Ansicht, daß dieses verschiedene Verhalten durch eine verschiedene Dichte der aus Chlorstrontium und salpetersaurem Strontian dargestellten Präparate beruhe. Diese Ansicht scheint durch folgenden Versuch bestätigt zu werden.

Versuch 5. Von demselben unterschweifligsauren Strontian, der sich in Versuch 4 als unschmelzbar erwies, wurde eine gleiche Menge wie in dem vorigen Versuche in einem Porcellanmörser sehr fein gerieben. Das Volum desselben wurde durch diese Operation um etwa $\frac{1}{3}$ vermindert. In demselben Platintiegel fest zusammengedrückt, wurde das Präparat nun unter denselben Bedingungen und ebenso lange geglüht als No. 4. Die resultierende Masse erschien nach dem Erkalten zwar nicht vollkommen geschmolzen, doch war sie zu einzelnen sehr festen Stücken zusammengesintert, welche, in eine Röhre eingeschmolzen, sich von den Bruchstücken einer geschmolzenen Masse nicht unterschieden. Sie leuchteten mit sehr schönem *glänzend gelblich-grünem Lichte*.

Die Gegenwart von unterschweifligsaurem Natron in unschmelzbarem (d. h. bei den angeführten Bedingungen) unterschweifligsaurem Strontian bewirkt ebenfalls, daß derselbe schmilzt, wie aus Versuch 6 hervorgeht.

Versuch 6. Von demselben unterschweifligsauren Strontian, welcher bei Versuch 4 nicht schmolz, wurde eine Menge von 2,4 Grm. mit 0,5 Grm. krystallisiertem unterschweifligsaurem Natron zusammengerieben, die Mischung locker in den Platintiegel geschüttet und eine halbe Stunde über einer guten Lampe, dann 7 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die Masse war vollkommen zusammenge-

schmolzen und leuchtete *schön gelb-grün*, doch nicht so glänzend wie No. 5.

Aus diesem Versuch ersieht man zugleich, daß ein Ueberschuß von unterschwefligsaurem Natron der Leuchtkraft nicht schädlich ist; daher braucht man den gefällten unterschwefligsauren Strontian auch nicht auszuwaschen, wenn man äquivalente Mengen der bildenden Salze genommen hat.

Da nun das vollkommene Schmelzen für den Tiegel in sofern nicht von Vortheil seyn dürfte, als man genöthigt ist, denselben vorübergehend zur Loslösung der geschmolzenen Masse zu verbiegen, *so empfehle ich zur Darstellung von Leuchtsteinen aus unterschwefligsaurem Strontian das Befolgen des Verfahrens, wie es im Versuch 5 beschrieben wurde; die Dauer des Glühens darf dabei bis auf 15 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse reducirt werden.*

Die so erhaltenen Leuchtsteine zeichnen sich durch eine eigenthümliche Nuance aus, welche keinem auf andere Weise hergestellten Leuchtsteine zukommt; diese Nuance ist ein eigenthümliches, besonders im ersten Momente nach der Bestrahlung sehr glänzendes *Gelblich-Grün*.

In Bezug auf Intensität des ausgestrahlten Lichtes gehören sie, bei richtiger Darstellung, unter die besseren Leuchtsteine.

Auch der unterschwefligsaure Strontian, welchen man durch Wechselsersetzung äquivalenter Lösungen von unterschwefligsaurem Natron und essigsaurem Strontian erhält, giebt unter den oben genannten Bedingungen schöne Leuchtsteine.

2. Ausgehend von schwefligsaurem Strontian.

Darstellung. Man löst 60,8 Grm. krystallisirtes schwefligsaures Natron ($\text{Na O, SO}_2 + 10 \text{ aq.}$) in heißem Wasser und fügt zu dieser filtrirten Lösung eine filtrirte heiße Lösung von 31,7 Grm. Chlorstrontium. Man verwendet für die angegebenen Quantitäten der Salze ungefähr so viel Wasser, daß die vereinigten Lösungen das Volumen von

etwa 500 CC. einnehmen. Der schweflige Strontian scheidet sich sofort als weißer Niederschlag aus, der ziemlich lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Nach 24stündigem Stehen hat sich der Niederschlag so weit abgesetzt, daß man den größten Theil der Flüssigkeit abgießen kann; man bringt dann ohne auszuwaschen auf ein Filter und läßt abtropfen. Infolge der breiigen Beschaffenheit des Niederschlages filtrirt derselbe langsam; man wartet deshalb nur so lange, bis die größte Menge der Lösung abgetropft ist, was ungefähr nach einer halben Stunde geschehen seyn wird. Da der schweflige Strontian sich an der Luft ziemlich leicht in schwefelsauren Strontian verwandelt, so muß man die Zeit des Trocknens möglichst abkürzen, was man leicht auf folgende Weise erreichen kann. Den breiigen Inhalt des Filters bringt man in eine Porcellanschale und trocknet denselben auf einem kochenden Wasserbade aus. Der schweflige Strontian trocknet hierbei zu einer weißen unkrystallinischen Masse zusammen, wobei sich das Volumen des Niederschlages sehr reducirt. Sobald er trocken geworden, verschleift man ihn in ein gutschließendes Fläschchen. Steht eine Luftpumpe zur Verfügung, so ist ihre Anwendung in folgender Weise sehr zu empfehlen. Man erwärmt die Schale mit ihrem Inhalte sehr vorsichtig über einer Lampe, indem man die Schale mit der Hand über der Flamme rasch hin und her bewegt. Wenn sich der Inhalt etwas erwärmt hat (etwa auf 30° C.), so bringt man die Schale rasch unter den Recipienten der Pumpe über concentrirte Schwefelsäure und beginnt zu evacuiren. Sowie sich die Luft einigermaßen verdünnt hat, beginnt das Wasser stürmisch zu verdampfen. Man muß nun sehr vorsichtig und langsam weiter evacuiren, damit die entweichenden Dampfblasen nicht ein starkes Spritzen des Niederschlages veranlassen. Hat man so bis auf etwa 10^{mm} verdünnt und findet ein sichtbares Entweichen von Wasserdämpfen nicht mehr statt, so läßt man die Luft wieder eintreten und wiederholt die beschriebene Operation noch einmal. Hierauf ersetzt man die Schwefelsäure, welche schon viel Wasser

aufgenommen hat, durch eine neue Menge, evacuirt so weit als möglich und läßt nun ruhig stehen. Nach etwa 24 Stunden wird der schwefligsaure Strontian fast vollkommen ausgetrocknet seyn. Es möchte räthlich erscheinen, denselben unmittelbar vor dem Gebrauche darzustellen.

Der erhaltene schwefligsaure Strontian zeichnet sich dadurch aus, daß er bei ziemlich niedriger Temperatur gute Leuchtsteine liefert. Beim Glühen zerfällt derselbe wohl nach der Gleichung:



Bringt man in eine, am Ende zugeschmolzene, schwerflüssige Glasröhre etwa 0,5 bis 1 Grm. dieses Präparates, so genügt schon das Glühen über einer gewöhnlichen Gasflamme, um es nach 5 bis 10 Minuten in einen mäfsig gelb leuchtenden Phosphor zu verwandeln. Das Maximum der Leuchtfähigkeit wird hierbei jedoch noch lange nicht erreicht, wie die folgenden Versuche zeigen.

Versuch 7. Etwa 5 Grm. dieses schwefligsauren Strontians wurden in einem dünnwandigen kleinen Porcellantiegel $\frac{1}{2}$ Stunde lang über einer guten Lampe geglüht. Die erkaltete Masse zeigte sich zu festen kleinen Stücken zusammengesintert und leuchtete nicht sehr gut gelblich.

Versuch 8. 6 Grm. wurden in einem gleichen Tiegel geglüht, und zwar 15 Minuten über einer guten Lampe, dann 5 Minuten über dem Gebläse.

Masse geschmolzen, leuchtet etwas besser als die vorige Nummer gelblich-grünlich.

Versuch 9. Etwa 6 Grm. wurden in einem Platintiegel eine halbe Stunde lang über einer guten Lampe geglüht. Die Masse erschien weiß, bröcklich zusammengeschmolzen und leuchtete schön hell mit einer höchst eigenthümlichen Färbung, welche ich für Hellgelb mit einem Stich ins Grünliche und Bläuliche erklären möchte.

Versuch 10. Die gleiche Menge wie im vorhergehenden Versuch wurde in einem Platintiegel 15 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die Masse erschien weiß, vollkommen geschmolzen und

leuchtete ähnlich wie im vorigen Versuch; nur trat der Stich ins Grünliche und Bläuliche entschiedener hervor. Die Lichtstärke dagegen war eher geringer als größer.

Ich empfehle die Darstellung von Leuchtsteinen aus schwefligsaurem Strontian, weil sie bei Befolgung der beschriebenen Methode sehr sichere Resultate liefert. *Die besten Leuchtsteine werden erhalten, indem man das Glühen so leitet, wie es in Versuch 9 beschrieben wurde.* Für den Platintiegel ist hiebei nicht die geringste Besorgniss zu hegen, da die geschmolzene Masse den Tiegelwänden kaum anhaftet und mit der allergrößten Leichtigkeit davon zu entfernen ist, ohne dass man genöthigt wird, den Tiegel irgendwie zu verbiegen.

Es ist nicht rathsam, den schwefligsauren Strontian aus salpetersaurem Strontian darzustellen, da man sonst genöthigt wäre, sehr vollständig anzuwaschen um jede Spur von Salpetersäure zu entfernen, welche im höchsten Grade schädlich wirkt. Da aber der schwefligsaure Strontian sehr langsam filtrirt, so ist der atmosphärischen Luft zu lange Gelegenheit geboten, die Oxydation zu schwefelsaurem Strontian zu vollziehen.

In Bezug auf Lichtintensität gehören auch die Leuchtsteine aus schwefligsaurem Strontian, bei richtiger Darstellung, zu den besseren Phosphoren. Das ausgestrahlte Licht ist von einer ganz eigenthümlichen Nuance. Verglichen mit dem Lichte, welches Leuchtsteine aus unterschwefligsaurem Strontian erhalten, ausstrahlen, erscheint ihre Färbung mehr gelblich, während die letzteren ein mehr entschieden grünes Licht zeigen.

Auch der saure schwefligsaure Strontian, welchen man erhält, wenn man in eine Lösung von Chlorstrontium in Wasser eine Lösung von saurem schwefligsaurem Natron eintröpfelt, dann ein der Flüssigkeit gleiches Volum Alkohol binzufügt, nach etwa 12stündigem Stehen abfiltrirt, die Masse ohne anzuwaschen vom Filter in eine passende Porcellanschale bringt, diese erwärmt über conc. SO_2 in einem luftverdünnten Raum trocknet, liefert einen sehr schön grün-

lich leuchtenden Stein, wenn man denselben 15 Minuten über einer sehr guten Lampe und 5 Minuten über einem Gasgebläse glüht. Die vollkommen geschmolzene Masse zieht sich beim Erkalten so stark zusammen, daß sie an den Wänden des Tiegels kaum anhaftet.

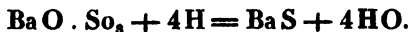
Das Trocknen des sauren schwefligsauren Strontians dauert übrigens viel länger als das des neutralen Salzes, auch entweicht dabei wohl etwas schweflige Säure.

Die Darstellung nach dieser Methode kann in Betracht des schönen Leuchtsteines, welchen man erhält, auch empfohlen werden.

3) Ausgehend vom schwefelsauren Strontian.

a. Reduction durch Wasserstoffgas.

Bekanntlich bereitete Osann einen künstlichen Leuchtstein, indem er über schwefelsauren Baryt, welcher in einer Glasröhre zum Glühen erhitzt wurde, einen Strom von Wasserstoffgas leitete. Der chemische Proceß ist sehr einfach und läßt sich ausdrücken durch die Formel



Diese Darstellungsmethode findet sich vereinzelt und nur so nebenbei angeführt, da, wie es scheint, Niemand untersucht hat, ob man mit Hülfe dieser Reaction nicht gute Leuchtsteine aus schwefelsaurem Strontian und schwefelsaurem Kalk erhalten könne. Wenn auch die Methode Osann's in ihrer ursprünglichen Form keine guten Resultate liefert¹⁾, so kann sie doch leicht modificirt werden, daß es mir der Mühe werth schien, die Sache etwas weiter zu verfolgen.

Jeder Chemiker und Physiker kennt die von H. Rose (Pogg. Annal. Bd. 110, S. 128) vorgeschlagene vorzügliche Methode, gewisse Schwefelmetalle der vierten und fünften Gruppe als solche, mit Schwefel gemischt, im Wasserstoffstrome zu glühen und als Sulfüre zu wägen. Zur Ausführung dieser Methode bedient man sich kleiner Porcellantie-

1) Ich habe mich durch mehrfache Versuche überzeugt, daß die so erhaltenen Leuchtsteine, im Vergleiche zu den bisher beschriebenen und noch zu beschreibenden, sehr geringe Lichtintensität zeigen.

gel mit durchbohrtem Deckel. Ein zweckmäfsig gebogenes Porcellanrohr ist bestimmt, durch die Durchbohrung des Deckels, Wasserstoffgas in das Innere des Tiegels einzuführen.

Mit Hülfe dieses Apparates, welcher im Handel sehr leicht zu bekommen ist, versuchte ich die Reduction von schwefelsaurem Strontian, -Baryt und -Kalk im Wasserstoffstrom auszuführen, und wenn ich auch genöthigt war, den Porcellantiegel und Deckel mit einem Platintiegel und -Deckel zu vertauschen, so waren doch schon die im ersteren dargestellten Lenchtsteine von viel gröfserer Intensität, als das in einer Glasröhre reducirte Schwefelbarium. Zu einem Platintiegel mufs man greifen, da selbst in dem dünnwandigen Rose'schen Porzellantiegel die Hitze nicht grofs genug ist, um das Maximum der Leuchtfähigkeit zu erreichen. Jeder beliebige Platintiegel kann zu diesen Versuchen benutzt werden. Man bohrt mit Hülfe irgend eines spitzen Instrumentes in einen alten Platintiegeldeckel, wie er sich vereinzelt wohl in jedem Laboratorium findet, eine Oeffnung, welche grofs genug ist, um ein Rose'sches Porcellanröhrchen einführen zu können — und der Reductionstiegel ist fertig. Ehe ich mich zur Beschreibung des Reductionsverfahrens für schwefelsauren Strontian wende, mufs ich noch einige allgemeine Bemerkungen über die Herstellung eines geeigneten Wasserstoffgases vorausschicken.

Als Entwicklungsgefäfs verwendet man zweckmäfsig irgend einen constanten Apparat von beliebiger Construction. Will man eine Reihe von Reductionen vornehmen, so wählt man möglichst grofse Dimensionen dieses Entwicklers, da man darauf Bedacht nehmen mufs, einen ziemlich raschen Strom *ununterbrochen* während einiger Zeit zur Verfügung zu haben. *Natürlich darf während eines Versuchs der Wasserstoffstrom niemals unterbrochen werden, bis das reducirte Schwefelstrontium, -barium oder -calcium vollkommen erkaltet ist.*

Das Gas mufs vor seiner Anwendung gehörig gereinigt werden und zwar mufs hierbei vor Allem die gewöhnliche

Verunreinigung durch Arsenwasserstoff berücksichtigt werden. Die käufliche englische Schwefelsäure ist so allgemein und in so hohem Grade arsenhaltig, daß man energische Mittel anwenden muß, um das Wasserstoffgas von dieser fatalen Beimengung zu befreien. Das Gas, welches aus dem Entwicklungsapparate kommt, leite ich zuerst durch eine Waschflasche mit concentrirter Quecksilberchloridlösung, dann zum Trocknen durch eine Waschflasche mit concentrirter Schwefelsäure, und endlich, ehe das Gas in den Reductionstiegel gelangt, durch eine Marsh'sche Röhre¹⁾, welche an einer oder zwei Stellen in fortwährendem Glühen erhalten wird. Hier scheidet sich dann der letzte Rest von Arsen ab und das Gas ist für unsern Zweck hinlänglich rein.

Auch die Aufstellung des Apparates ist nicht gleichgültig. Hat einmal die Reduction begonnen, so darf, wie oben schon angeführt, keine Unterbrechung des Stromes erfolgen; man muß also den Apparat so aufstellen, daß er ohne Schwierigkeit das augenblickliche Ersetzen der erhitzenden Gaslampe durch das Gebläse ermöglicht. Dieses Ersetzen muß so rasch geschehen, daß der Reductionstiegel dabei nicht aus dem sichtbaren Rothglühen kommt. Um diese Bedingung zu ermöglichen, stellt man den Entwicklungs- und Reinigungsapparat am besten auf einen, dicht an den Blasetisch angertückten Tisch, das Glühgestell mit dem Tiegel aber auf den Blasetisch selbst. Die Verbindung des Porcellanrohres mit dem Reinigungsapparat muß eben durch einen, je nach Umständen größern oder kleinern Kautschukschlauch hergestellt werden.

Gehen wir nun zu dem Verfahren selbst über.

Die aus schwefelsaurem Strontian durch Reduction mit-

- 1) Da Marsh'sche Röhren sich leicht während des Glühens verbiegen und außerdem etwas zerbrechlich sind, so kann man einfach eine etwa 20 Cm. lange, schwer schmelzbare Glasröhre von angemessener Dicke nehmen. Um dieselbe vor dem Verbiegen zu schützen, spannt man dieselbe an beiden Enden in gerade stehende Klemmen ein und erhitzt, ohne Anwendung eines Glühringes, eine beliebige Stelle zwischen beiden Klemmen durch eine spitze Gasflamme zum Glühen.

telst Wasserstoffgas dargestellten Leuchtsteine können *alle Farben* annehmen, ohne daß ich gegenwärtig im Stande wäre, den Grund anzugeben, warum das aus einem bestimmten schwefelsauren Strontian erhaltene Schwefelstrontium gerade *blau*, warum das aus einem andern schwefelsauren Strontian hergestellte *gelb* oder *grünlich*, warum das auf ganz gleiche Weise und unter ganz gleichen äußern Bedingungen aus einem dritten erhaltene Schwefelstrontium *gar nicht* leuchtet. Wir haben einfach die Thatsache zu constatiren, daß sich verschiedener schwefelsaurer Strontian in dieser Beziehung verschieden verhält. Aber auch derselbe schwefelsaure Strontian kann bei längerem oder kürzerem, intensiverem oder schwächerem Glühen, mit ganz verschiedenen Farben leuchtendes Schwefelstrontium geben. Hierfür ein Beispiel:

Versuch 11. In einem, wie vorhin beschrieben, hergerichteten Platintiegel wurde ein schwefelsaurer Strontian, dessen Darstellung hier nicht angeführt werden soll und den wir vorläufig mit I bezeichnen wollen, im kräftigen Wasserstoffstrom 10 Minuten über einer guten Lampe erhitzt. Die Lampe wurde nun rasch, ehe sich der glühende Tiegel unter das sichtbare Rothglühen abkühlen konnte und ohne denselben von seinem ursprünglichen Platze zu entfernen, durch eine Bunsen'sche Blasetischlampe ersetzt und bei fortwährend starkem Wasserstrom noch 5 Minuten geglüht. Hierauf entfernte man die Lampe und ließ den Tiegel im Gasstrome vollkommen erkalten.

Das erhaltene Schwefelstrontium war weiß, etwas zusammengebacken und leuchtete schön *hellgelb*.

Versuch 12. Von demselben schwefelsauren Strontian wurde, unter gleichen Bedingungen, eine anscheinend gleiche Quantität in demselben Tiegel 15 Minuten über einer guten Lampe und 6 Minuten über dem Gebläse geglüht¹⁾. Nach dem Erkalten erschien das Schwefelstrontium weiß, etwas zusammengebacken und leuchtete höchst merkwürdig *hellblau*.

1) Der Gasdruck hatte sich während der Versuche 12 und 13 etwas gesteigert.

und *hellgelb* gemischt. Die blaue Farbe war indessen vorwiegend. Diese Farbenmischung ist natürlich so zu verstehen, daß neben einander liegende Stückchen die genannten verschiedenen Farben zeigten.

Versuch 13. Von demselben Präparate unter gleichen Bedingungen reducirt und zwar 10 Minuten über einer guten Lampe und 10 Minuten über dem Gebläse. Die erkaltete Masse war weiß, zusammengebacken und leuchtete *blau* mit wenigen zerstreuten *gelben* Punkten.

Es scheint aus diesen Versuchen hervorzugehen, daß der eben erwähnte schwefelsaure Strontian einen *gelben* Leuchtstein liefert, wenn die intensivere Hitze des Gebläses nur 5 Minuten, dagegen einen *blauen*, wenn die höhere Temperatur längere Zeit auf ihn einwirkt. So klar als die Sache nach diesen Versuchen erscheinen könnte, ist sie aber doch nicht, wie die beiden folgenden Versuche beweisen werden.

Versuch 14. Ein anderer schwefelsaurer Strontian, den wir mit II bezeichnen wollen, wurde ebenfalls mit Wasserstoff im Platintiegel reducirt, und zwar 10 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse. Die Masse erschien nach dem Erkalten weiß, zusammengebacken und leuchtete sehr eigenthümlich *rosaroth* und *hellblau* gemischt.

Versuch 15. Eine anscheinend gleiche Quantität desselben Präparates wurde genau unter denselben äußern Verhältnissen und eben so lange erhitzt. Nach dem Erkalten erschien das Schwefelstrontium weiß, zusammengebacken und leuchtete *bläulich-grün* mit wenig *rein blauen* Punkten.

Weshalb zeigen nun diese aus demselben schwefelsauren Strontian und unter anscheinend gleichen Verhältnissen dargestellten Präparate ein so verschiedenes Licht? Wenn es auch möglich ist, daß vielleicht der Gasdruck sich während der Versuche oder zwischen beiden Versuchen geändert hat, so kann dies doch nicht in auffallender Weise geschehen seyn, ohne daß ich diesen Umstand bemerkt hätte: die Temperatur konnte daher in beiden Fällen auch nicht um eine bedeutende Größe verschieden seyn. Ich will gern zugeben, daß die gleiche Dauer des Glühens über demselben

Gebläse kein genaues Kriterium für die Höhe der Temperatur in einem glühenden Tiegel seyn kann, selbst wenn man annehmen darf, daß der Gasdruck sich nicht geändert habe, aber doch glaube ich annehmen zu dürfen, die mögliche Temperaturdifferenz sey keine sehr bedeutende gewesen. Diese Annahme scheint mir um so mehr gerechtfertigt, da in dem Farbenton des glühenden Tiegels kein Unterschied bemerkt wurde. Hier liegt der eigenthümliche Fall vor, daß das gleiche Präparat bei anscheinend gleicher Behandlung zwei ganz verschieden leuchtende Steine liefern kann.

Daß die verschiedene Dichte einen großen Einfluß hat, scheint mir außer Zweifel zu stehen. Differenzen in der Dichte sind nun beim schwefelsauren Strontian sehr gewöhnlich. Jeder Chemiker weiß, daß der durch Fällen einer Chlorstrontiumlösung mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene schwefelsaure Strontian viel dichter ist als der auf gleiche Weise aus einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Strontian gefällt.

Aus sehr vielen Versuchen scheint mir nun hervorzugehen, daß der schwefelsaure Strontian, welcher mit Wasserstoffgas reducirt werden soll, eine mittlere Dichtigkeit besitzen müsse, welche geringer als die des natürlich vorkommenden Cölestins und größer ist als die des aus einer Lösung von salpetersaurem Strontian mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol gefällten schwefelsauren Strontians, wenn das resultirende Schwefelstrontium sich als guter Leuchtstein zeigen soll.

Reiner farbloser, schön krystallisirter Cölestin (mit Schwefel von Sicilien stammend) wurde fein gerieben und im Platintiegel mit Wasserstoffgas unter verschiedenen Umständen reducirt. Das Leuchtvermögen des resultirenden Schwefelstrontiums war aber in drei verschiedenen Versuchen jedesmal ein sehr geringes. Ebenso gab schwefelsaurer Strontian, welcher aus einer Lösung von salpetersaurem Strontian durch verdünnte Schwefelsäure und Alkohol gefällt wurde, schlechte Resultate.

Der schwefelsaure Strontian, welchen man aus Fabriken

erhält, giebt meist schlechte Resultate, wenigstens erhielt ich durch Reduction von Präparaten aus den bekannten Fabriken von Trommsdorff in Erfurt, Henner et Comp. in Wyl, Kanton St. Gallen, Nöllner in Darmstadt (letzterer wohl aus der Fabrik von Merk?) unbefriedigende Resultate. Nach vielen Versuchen glaube ich eine Darstellungsmethode gefunden zu haben, welche ziemlich constant gute Resultate liefert.

Vor Allen will ich bemerken, dass bei der Fällung des schwefelsauren Strontians ein Zusatz von Alkohol, wie derselbe wohl gemacht wird, um vollkommene Ausscheidung des schwefelsauren Strontians zu erlangen, durchaus unterlassen werden muss. Das durch Zusatz von Alkohol erhaltene Präparat ist zu locker, um einen guten Leuchtstein zu geben. Im Folgenden gebe ich die Methode, nach welcher ich stets gute Resultate erhalten habe.

Darstellung des schwefelsauren Strontians.

Der in Versuch 11 mit I bezeichnete schwefelsaure Strontian war auf folgende Weise erhalten worden:

50 Grm. Chlorstrontium (als *Stront. chlorat. pur. cryst.*, aus der Fabrik von Henner et Comp. in Wyl, Kanton St. Gallen, bezogen) wurden in 250 CC. heissem Wasser gelöst. Da die Lösung nicht vollkommen klar erschien, so wurde sie filtrirt. Andererseits wurden 15,5 Grmm. englische Schwefelsäure ebenfalls mit destillirtem Wasser auf 250 CC. verdünnt und diese verdünnte Schwefelsäure zu der, in einem grösseren Glaskolben befindlichen, Chlorstrontiumlösung hinzugefügt. Es entstand ein dicker Brei, zu welchem nun 500 CC. kaltes destillirtes Wasser hinzugesetzt wurden. Nach dem Umschütteln liess man etwa 16 Stunden stehen.

Nach dieser Zeit hatte sich der schwefelsaure Strontian als eine ziemlich dicke Schicht am Boden abgesetzt. Die darüber stehende klare Flüssigkeit wurde abgossen, der Niederschlag mit Wasser aufgeschlemmt und abfiltrirt. Auf dem Filter wurde nur mit wenig destillirtem Wasser einmal übergossen und dann der Niederschlag auf dem Filter ge-

trocknet. Wenn man die Flüssigkeit zuerst nicht ziemlich vollkommen von dem Niederschlag abgossen hat, so ereignet es sich zuweilen, daß das Filter beim Trocknen durch die freie Säure, welche noch in dem Filtrate enthalten ist, gebräunt wird. In diesem Falle theilt sich die bräunliche Farbe auch der dem Filter zunächst liegenden Schicht des schwefelsäuren Strontians mit. Man muß diese dann nach dem Trocknen mit einem Messer abschaben, was übrigens leicht ausführbar ist, da der getrocknete schwefelsäure Strontian gewöhnlich einen ziemlich gut zusammenhaltenden Kegel von der Form des Filters bildet.

Wenn man die englische Schwefelsäure als Hydrat (SO_3, HO) berechnet, so reichen 13,5 Grm. gerade hin, um 25 Grm. (Sr Cl) zu zersetzen. Da nun die englische Schwefelsäure immer noch einige Procente Wasser mehr enthält als der Formel SO_3, HO entspricht, so kann unter den gegebenen Verhältnissen nicht einmal ganz die Hälfte des Chlorstrontiums zersetzt werden. Auf das Einhalten dieser Verhältnisse lege ich Gewicht.

Der in Versuch 14 mit II bezeichnete schwefelsäure Strontian war mit geringer Abänderung hergestellt worden, welche indessen, wie es scheint, genügend war, um demselben ein etwas anderes Verhalten bei der Reduction mitzutheilen. Um zu zeigen, daß auch derartige kleine Unterschiede bei der Darstellungsmethode bedeutende Farbendifferenzen bedingen können, will ich auch die Darstellung dieses Präparates kurz mittheilen.

50 Grm. desselben Chlorstrontiums wurden in 250 CC. kaltem Wasser gelöst, zu der filtrirten Lösung wurden noch 250 CC. Wasser gesetzt und hierzu 13,5 Grm. reine, concentrirte, wasserfreie Schwefelsäure von Trommsdorff, welche vorher auf 250 CC. verdünnt worden waren, hinzugefügt. Es entstand eine breiartige Ausscheidung, zu welcher 100 CC. Wasser hinzugesetzt wurden. Nach dem Schütteln ließ man etwa 16 Stunden stehen, nach welcher Zeit sich der schwefelsäure Strontian als ziemlich dichte Schicht am Boden abgesetzt hatte. Es wurde abgossen, mit Wasser

aufgeschwemmt, auf ein Filter gebracht, einmal ausgewaschen und getrocknet.

Hat man sich auf diese oder die andere Weise geeigneten schwefelsauren Strontian verschafft, so zerdrückt man den Kegel, zu welchem derselbe zusammengetrocknet ist, auf einem Blatte Papier leicht mit den Fingern (damit er seine Dichtigkeit nicht ändere, darf er nicht in einem Mörser zerrieben werden) und schüttet hiervon zur Darstellung eines Leuchtsteines etwa 5 Grm. locker in einen Platintigel, erhitzt erst 10 bis 15 Minuten im starken Wasserstoffstrom über einer guten Bunsen'schen Lampe, dann noch 5 bis 7 Minuten über dem Gasgebläse und läßt endlich im Wasserstoffstrome erkalten. Es ist vor der Hand nicht möglich vorauszusagen, welche Farbe der erhaltene Leuchtstein zeigen werde, doch ist sie gewöhnlich bei so dargestellten Präparaten wie I blau, wenn die Hitze anhaltend genug war, oder hellgelb, wenn dies nicht der Fall war. Die günstigsten Zeitverhältnisse in Bezug auf die Dauer des Glühens muß man für jeden dargestellten schwefelsauren Strontian bestimmen, doch dürften sie nicht außerhalb der eben angeführten Gränzen liegen. Sehr häufig erhält man nach dieser Methode einen Leuchtstein, dessen verschiedene Theile mit verschiedenen Farben leuchten. Jedenfalls muß man den fertigen Stein sofort, unter Beobachtung der im Eingang beschriebenen Vorsichtsmaßregeln, in eine Glasröhre einschmelzen.

In Anbetracht der sehr verschiedenen Farben, welche man nach dieser Darstellungsmethode erhalten kann, empfehle ich dieselbe sehr. Die Farben, welche das so hergestellte Schwefelstrontium zeigt, sind: *hellgelb*, *grünlich-gelb*, *grün* (seltener), *blau*, *violett* (seltener), endlich Mischungen dieser Farben; zweimal habe ich Schwefelstrontium erhalten, welches mit einer andern Farbe gemischt, an einzelnen Stellen ein sehr schönes *Rosa* zeigte.

In Bezug auf Intensität des ausgestrahlten Lichtes kommen die so dargestellten Leuchtsteine den aus unterschwefligsaurem Strontian dargestellten im Allgemeinen nicht gleich, wenn man auch zuweilen ein hellgelb leuchtendes Schwe-

felstrontium erhält, welches fast eben so hell und anhaltend leuchtet, als die bisher beschriebenen Leuchtsteine. Immerhin gehören sie zu den guten Leuchtsteinen, deren Darstellung unter *genauem Einhalten der beschriebenen Methode* sehr lohnend ist.

b. Reduction durch Holzkohle.

Nach der Formel



kann man derartige Reductionen vornehmen und wurde in der That wohl der älteste Leuchtstein, der sogenannte Bononische Stein, nach diesem Schema aus Schwerspath ($\text{BaO} \cdot \text{SO}_3$) und Traganthschleim dargestellt. Dieses Verfahren ist allgemein bekannt. Später stellte auch John einen entsprechenden Strontian-Leuchtstein dar, indem er den Schwerspath durch Cölestin ersetzte.

Glüht man schwefelsauren Strontian im Platintiegel mit Holzkohlenpulver innig gemengt, so erhält man nach hinreichend langem und intensivem Glühen ein ziemlich weißes Schwefelstrontium, welches gewöhnlich mit gelblich-grüner Farbe leuchtet.

Betrachtet man die Holzkohle als reinen Kohlenstoff, was sie natürlich nicht ist, so verlangen nach unserer Formel 100 Theile schwefelsaurer Strontian 26,16 Theile Holzkohle. Man nimmt in runder Zahl auf 4 Theile schwefelsauren Strontian 1 Theil Holzkohle.

Ich habe auf diese Weise eine Reihe von Strontianleuchtsteinen hergestellt, doch kann ich ihre Darstellung nicht empfehlen, da das Leuchtvermögen derselben ein ziemlich geringes ist und ich auch nur grünliche oder gelbliche Farben erhalten konnte.

Cölestin eignet sich nach meinen Versuchen am wenigsten zur Reduction mittelst Holzkohle im Platintiegel, denn sämtliche angestellte Versuche ergaben ein Schwefelstrontium, welches nur schwach *grünlich-gelb* leuchtete. Dabei darf man nur wenig Substanz (etwa 2,5 Grm.) nehmen und muß mindestens 15 Minuten über einer guten

Lampe und 8 bis 10 Minuten über dem Gebläse glühen, um ein annähernd weißes Schwefelstrontium zu erhalten. Gefällter schwefelsaurer Strontian wird etwas leichter reducirt, aber die Resultate sind, wie schon angeführt, nicht der Art, um die verhältnißmäßig große Mühe zu lohnen, welche man dabei hat.

Es mögen als Belege einige Versuche angeführt werden.

Versuch 16. 4 Theile gefällter schwefelsaurer Strontian wurden mit 1 Theil fein gepulverter Holzkohle innig gemischt und in einem kleinen Platintiegel eine halbe Stunde über einer guten Bunsen'schen Lampe mit Schornstein geglüht. Nach dem Erkalten zeigte sich die Masse in der Mitte noch grau; sie wurde daher noch 5 Minuten über dem Gebläse geglüht. Nach dieser Zeit erschien das Schwefelstrontium ziemlich weiß und leuchtete unbedeutend *hellgelb*.

Versuch 18. Gleiche Mischung wie im Versuch 16, der schwefelsaure Strontian aus salpetersaurem Strontian erhalten; ziemlich viel Substanz. Wurde geglüht und zwar 25 Minuten über einer guten Lampe und 10 Minuten über dem Gebläse.

Nach dem Erkalten zeigte sich in der Mitte noch eine graue Stelle. Die weißen Theile leuchteten schwach hell mit einzelnen stärker leuchtenden grünlichen Punkten. Ein kleiner Theil der Masse wurde nun mit noch einer kleinen Menge Kohlenpulver gemischt und über einer guten Lampe 15 Minuten geglüht. Das Leuchtvermögen war sehr wenig verbessert. Farbe *grünlich*.

Ich will nicht ermüden durch Anführen weiterer Versuche, da dieselben alle mit den angeführten übereinstimmen. Es geht aus denselben hervor, daß es zwar möglich ist, aus schwefelsaurem Strontian durch Reduktion mit Holzkohle im Platintiegel Leuchtsteine darzustellen, daß dieselben aber lichtschwach und von keiner schönen Farbe sind. Dies ist die Gründe, weshalb ich diese Darstellungsmethode nicht empfehlen kann. Es soll damit natürlich nicht gesagt seyn, daß es überhaupt unmöglich sey, durch Reduction mit

Köhle gute Leuchtsteine, von schwefelsaurem Strontian ausgehend, darzustellen, doch lag eine weitere Verfolgung der Sache durch Anwendung von Thontiegeln und Windöfen außer den Gränzen meiner Aufgabe.

(Schluß im nächsten Heft.)

V. Ueber den Schmelzpunkt der Fette und ihr Verhalten beim Erstarren; von Dr. Th. Wimmel in Hamburg.

Wenn man die Angaben über den Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt der natürlichen Fettarten bei den verschiedenen Beobachtern vergleicht, so zeigen sich auffallende Abweichungen in den Temperaturgraden. Diese Differenz in den Zahlen fiel mir zuerst bei Bestimmung der Schmelztemperatur des Japanwachses auf, wozu sich mir häufig Gelegenheit bot. Der Schmelzpunkt dieser Substanz wird so verschieden angegeben, daß man sogar daraus geschlossen hat, das Japan-Wachs komme in zwei Modificationen vor; doch auch bei den übrigen Fettarten sind die Angaben mehr oder weniger auseinandergehend.

Wenn nun auch geringe Differenzen auf die natürliche Veränderlichkeit der Fette, als Abscheidungen lebender Organismen sich zurückführen lassen, so darf man, wie zahlreiche Versuche mit Bewiesen haben, dieser Ursache doch nur enge Gränzen ziehen, und halte ich mich überzeugt, daß die so abweichenden Resultate in der Hauptsache darin ihren Grund haben, daß das Verhalten der Fette beim Uebergange aus dem festen Zustande in flüssigen und umgekehrt bis jetzt zu wenig genau beobachtet, und daß in Folge dessen der Schmelzpunkt häufig mit dem Erstarrungspunkt verwechselt worden ist.

Das Material, welches die betreffenden Werke über diesen

Gegenstand bieten, ist nicht reichhaltig und beschränkt sich fast allein auf kurze Angabe des Schmelz- oder Erstarrungspunktes bei den einzelnen Fettarten.

Im Allgemeinen scheint es als Regel angenommen zu werden, daß diese beiden Erscheinungen zusammenfallen; denn nur ausnahmsweise findet sich erwähnt, daß der Erstarrungspunkt dieser oder jener Fettart von ihrem Schmelzpunkt entfernt sey. Auch über die Methode, nach welcher diese Temperaturgrade aufgefunden und bestimmt sind, fehlen in den meisten Fällen alle Angaben, und in dieser Richtung wird wohl eine zweite Quelle der von einander abweichenden Resultate zu suchen seyn.

Diesen letzteren Gegenstand möchte ich nun zunächst erledigen und bevor ich das Ergebniss meiner weiteren Beobachtungen mittheile.

Die zur Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette vorgeschlagenen Methoden unterscheiden sich wesentlich darin, daß entweder das Durchsichtigwerden oder das Flüssigwerden der Fette als Schmelzpunkt angenommen wird. Im ersten Falle wird das, entweder in Haarröhrchen oder nach dem Verfahren von Pohl (Polyt. Centralblatt 1855 S. 165) auf der Thermometerkugel selbst erstarrte Fett bis zum Durchsichtigwerden erwärmt; dasselbe Princip befolgt die Methode von Bergsmann (Kunst- und Gewerbeblatt für Bayern 1867. Januarheft), jedoch mit dem Unterschiede, daß dieser das ganze Thermometer mit der Probe in einen doppelten Metallcylinder einschließt. Abweichend von dieser ist das von Bouis (*Annales de chimie et pharmacie* T. XLIV p. 152) angegebene Verfahren, nach welchem das verflüssigte Fett in enge, an beiden Seiten offene Glasröhrchen gebracht wird, welche nach dem Erstarren desselben unter Wasser so lange erwärmt werden, bis das wieder flüssig gewordene Fett durch das in die untere enge Oeffnung des Röhrchens eindringende Wasser bis auf das Niveau der umgebenden Wasserschicht hinaufgedrückt wird.

Ich habe bei allen meinen Versuchen gleichzeitig sowohl diese letztere Methode, als auch die von Pohl benutzt,

und bei dieser Vergleichung die Ueberzeugung gewonnen, daß dieselben in den meisten Fällen übereinstimmende Resultate geben, und daß, wo dies nicht der Fall ist, ein eigenthümliches Verhalten der betreffenden Fettart solche Differenzen verursacht. Es werden nämlich einige Fette erst ganz durchsichtig bei einer Temperatur, welche wenige oder mehrere Grade höher ist als diejenige, bei welcher sie völlig dünnflüssig geworden sind. Dies Verhalten zeigt z. B. das Schweineschmalz, der Rinds- und Hammeltalg, während man beim Japan-Wachs das entgegengesetzte Verhalten bemerkt. Es wird nämlich schon bei etwa 42° C. ganz durchsichtig, während es erst bei 53 oder 54° flüssig wird. Bei diesen Fetten gelangt man daher, wenn man das Moment des Durchsichtigwerdens als Schmelztemperatur annimmt, zu falschen Resultaten, und wenn Bergsmann den Schmelzpunkt des Rindertalgs auf 59,6° C. feststellt, so läßt sich das wohl nur aus dieser Ursache erklären. Ich habe aus dem Grunde in der vorliegenden Arbeit die Schmelzpunkte ausschließlichsich so festgestellt und angegeben, wie ich sie nach dem etwas veränderten Verfahren von Bouis gefunden habe. Auf die Weite der Röhrchen, worin die Fette geschmolzen werden, kommt es dabei weniger an als darauf, daß dieselben recht dünnwandig, völlig cylindrisch ausgezogen und auf der Innenfläche ganz glatt sind. Röhrchen von $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{6}$ " innerem Durchmesser gaben bei wiederholten Versuchen bis auf $\frac{1}{4}$ ° C. übereinstimmende Resultate.

Die Röhrchen wurden auf etwa 1" Länge durch Ansaugen mit dem geschmolzenen Fette gefüllt, und nachdem dasselbe erstarrt war, einen oder bei ganz weichen Fetten zwei Tage bei Seite gelegt, bevor sie zum Versuche benutzt wurden. Letzteres darf durchaus nicht unterlassen werden, wenn man richtige Resultate erlangen will; denn die Fette, zumal die weicheren, nehmen nach dem Schmelzen nur sehr langsam wieder ihre natürliche Festigkeit an. Eine Sorte Schweineschmalz z. B., welche nach dem Erstarren in den Röhren noch zwei Stunden in kaltem Wasser gestanden hatte, schmolz schon bei 33° C., während dieselbe

Probe nach zweitägiger Ruhe vor dem Versuche erst bei 42° C. flüssig wurde. Ebenso schmolz Butter einige Stunden nach dem Erstarrten in den Glasröhrchen bei 25°, wurden die damit gefüllten Röhrchen aber vor dem Versuche zwei Tage bei Seite gelegt, so schmolz sie erst bei 31½° C. Ähnliches beobachtete ich bei dem Cocosöl und dem Japan-Wachs.

Die Schmelzversuche stellte ich so an, daß drei mit derselben Fettprobe, wie angegeben, gefüllte Glasröhrchen nebst dem Thermometer in ein Becherglas gestellt wurden, dessen Boden innen mit einer doppelten Lage von starkem Papier belegt war, wonach das Glas so weit mit Wasser gefüllt wurde, daß dasselbe etwa ½ Zoll höher stand als das Fett in den Röhrchen. Dieser Apparat wurde dann auf ein Schutzblech gestellt und durch die Weingeistflamme ganz langsam erwärmt, bis das Aufsteigen der Fette erfolgte.

Ein Mangel meines Verfahrens liegt allerdings darin, daß dieses Aufsteigen bei einigen Fettarten so langsam vor sich geht, daß während dieser Erscheinung die Temperatur noch bemerkbar steigt; doch wird der etwa dadurch hervorgerufene Fehler selten einen halben Grad erreichen, und ist es mir nicht möglich gewesen nach dem Verfahren von Pohl genauer übereinstimmende Resultate zu erzielen. Auch halte ich mich überzeugt, daß eine genauere Angabe der Schmelzpunkte, welche Bergsmann sogar bis zur vierten Decimalstelle fortgeführt hat, weder wissenschaftlichen noch practischen Werth hat.

Ich habe mit dem Apparat von Bergsmann nicht gearbeitet, doch bezweifle ich, daß man das Durchsichtigwerden eines Fettes in Haarröhrchen bis auf 10000° genau beobachten kann, und überdies habe ich niemals zwei Sorten derselben Fettart völlig übereinstimmend gefunden. Sie zeigen alle geringe Abweichungen in der Festigkeit, die mitunter sogar mehr als einen halben Grad betragen.

So viel über den Schmelzpunkt. Noch wichtiger als die Bestimmung des Schmelzpunktes ist die des Erstarrungspunktes; denn gerade beim Uebertreten aus dem flüssigen

in den festen Zustand zeigen die Fette ein ganz bemerkenswerthes Verhalten, und wenn, wie man aus den wenigen Mittheilungen über diesen Gegenstand schliessen muß, dies Verhalten in seiner Allgemeinheit bis jetzt noch nicht genügend beobachtet ist, so berechtigt dieser Umstand wohl zu der Annahme, daß darin die hauptsächlichste Veranlassung zu der besprochenen Differenz in den Zahlenangaben zu suchen sey.

Man darf nämlich keineswegs die sonst als allgemein gültig angenommene Regel, daß der Schmelzpunkt einer Substanz mit ihrem Erstarrungspunkt übereinstimme, auf die Fette anwenden; denn sie trifft, soweit sich meine Untersuchungen erstreckten, bei keinem derselben zu.

Alle *eigentlichen* Fette, also die so bezeichneten salzartigen Verbindungen des Glyceryloxydes, zeigen das bemerkenswerthe, weil abnorme Verhalten, daß sie nach dem Schmelzen unter gewöhnlichen Umständen bei einer Temperatur erstarren, welche mehr oder weniger weit unter dem Schmelzpunkt liegt, und diese Eigenheit trennt sie scharf von andern fettähnlichen Substanzen, welche keine Glyceryloxyd-Verbindungen sind, z. B. dem Bienenwachs und dem Wallrath, bei welchen das Erstarren gleich unterhalb der Schmelztemperatur eintritt.

Bei diesem Erstarren der Fette tritt dann immer eine Temperatur-Erhöhung ein; eine Beobachtung, welche schon Chevreul bei mehreren derselben machte. Diese Erhöhung der Temperatur ist bei einigen bedeutend, so daß sie fast den Schmelzpunkt erreicht, bei andern nur gering aber doch deutlich bemerkbar.

Außer diesem ihrem natürlichen und ganz constanten Erstarrungspunkt zeigen alle Fette noch einen zweiten. Sie lassen sich nämlich, indess nur unter gewissen Umständen, welche ich sogleich näher beschreiben werde, auch noch bei einer höheren, dem Schmelzpunkt näheren Temperatur zum Erstarren bringen. In diesem Falle zeigt sich dabei häufig keine Temperatur-Erhöhung.

Es scheint also, daß die unter gewöhnlichen Umständen

erstarrenden Fette in dem Zustande sich befinden, welchen man, vielleicht nicht ganz treffend, mit Ueberschmelzung bezeichnet hat; und wenn die Temperatur während des Erstarrens nicht ganz wieder bis auf den Schmelzpunkt steigt, wie dies z. B. bei dem unter seinem natürlichen Erstarrungspunkt flüssig erhaltenen Wasser der Fall ist, so mag die Ursache davon wohl in der, auch in anderer Richtung bemerkbaren, äusserst langsamen Beweglichkeit der Fett-Moleculé zu suchen seyn; denn wie das Erstarren, so erfolgt auch das dabei stattfindende Freiwerden von Wärme nur sehr langsam, so dafs davon an die äufsere Umgebung ein häufig gröfser Theil abgegeben wird, und es läfst sich bei den einzelnen Fetten deutlich beobachten, dafs, je schneller sie erstarren, um so bedeutender auch die dabei eintretende Temperatur-Erhöhung ist, und dafs diese wieder um so geringer sich zeigt, je langsamer das Erstarren von statten geht.

Das Fett der Muscatnufs erstarrt z. B. verhältnifsmäfsig schnell; die Temperatur steigt dabei von 33° auf $41\frac{1}{2}^{\circ}$ bis 42° C., während der Schmelzpunkt bei $42\frac{1}{2}^{\circ}$ liegt. Ganz frisches Palmöl dagegen erstarrt äusserst langsam und die Temperatur steigt dabei von 21° C. nur auf $21\frac{1}{2}^{\circ}$, während der Schmelzpunkt bei 30° liegt.

Hängt man ein Thermometer in frisch ausgelassenen, ganz klar geschmolzenen Hammeltalg und überläfst ihn der ruhigen Abkühlung, so verliert er bei 37° gänzlich seine Durchsichtigkeit; das Thermometer sinkt dann noch bis 36° ; auf dieser Höhe hält sich die Temperatur längere Zeit und steigt dann, während das noch etwas flüssige Fett allmählich fest wird, auf 40 bis 41° .

Erwärmt man aber den Talg längere Zeit bis eben über den Schmelzpunkt (48° C.), so dafs er ganz dünnflüssig, aber noch nicht ganz klar geworden ist (am besten gelingt dieser Versuch mit eben erstarrtem, also noch weichem Talg), so erstarrt er schon wieder bei 45 bis 46° ohne Temperaturerhöhung. Ganz ähnlich verhalten sich die übrigen Fette. Auch das Japan-Wachs läfst sich bei verschiedenen Wärmegraden zum Erstarren bringen, doch nicht bei einer dem

Schmelzpunkt ganz nahen Temperatur, daher zeigt sich beim Erstarren desselben stets eine Temperatur-Erhöhung.

Ich werde nun das Verhalten der einzelnen Fette beim Schmelzen und Erstarren beschreiben, und stelle dabei meinen Beobachtungen die bisher veröffentlichten voran. In Bezug auf das von mir benutzte Material bemerke ich noch, daß ich die Talgarten, das Schweineschmalz und die Cacaobutter selbst ausgeschmolzen habe; die übrigen, durch den Handel bezogenen Fettarten waren von bester Beschaffenheit. Von jeder Fettart untersuchte ich mindestens drei verschiedene Proben, von dem Japan-Wachs sogar 18 Proben verschiedenen Alters.

Zur Beobachtung des Verhaltens beim Erstarren verwandte ich jedesmal drei Unzen Fettmasse, da ich mich überzeugt habe, daß kleinere Proben gar zu sehr durch die Umgebung beeinflusst werden und man deshalb die Temperatur-Erhöhung während des Erstarrens weniger gut bei solchen wahrnehmen kann.

1. Rindertalg.

Die meisten Beobachter geben für den Schmelzpunkt des Rindertalgs 37° C. an.

Nach Bolley schmilzt er bei 37 bis 40°

» Thomson » » » 38°

» Lepage » » » 46°

Nach Berzelius, welcher keinen Schmelzpunkt angiebt, fängt er bei 37° an zu erstarren, und erwärmt sich dabei auf 39° C. — Nach Schubarth, welcher ebenfalls keinen Schmelzpunkt angiebt, erstarrt er bei 39° .

Nach Pohl, welcher genauere Versuche mit dem Rindertalg angestellt hat, schmilzt er im Mittel bei $43,8^{\circ}$ C. und erstarrt bei $40,21^{\circ}$. Pohl konnte beim Erstarren keine Temperatur-Erhöhung beobachten.

Den höchsten Schmelzpunkt giebt Bergsmann an, nämlich $59,6259$ von frischem, und $58,1537$ von ranzigem Talg.

Die Angaben des Schmelzpunktes schwanken also zwischen 37 und $59,6^{\circ}$ C., die des Erstarrungspunktes zwischen 37 und $40,2^{\circ}$ C.

Ich fand keine solche Differenzen. Zwei im Sommer frisch ausgelassene Proben schmolzen bei 43° C., sie waren aber bei dieser Temperatur noch nicht völlig klar. Wenn ich den klar geschmolzenen Talg der ruhigen Abkühlung überliefs, so ward er bei $33\frac{1}{2}^{\circ}$ ganz trübe und dickflüssig, bei 33° weich salbenartig; von da ab stieg die Temperatur, während der Talg immer fester wurde, auf 36 bis 37° C. Wurde der eben erstarrte Talg durch längeres Erwärmen bis auf oder eben über den Schmelzpunkt (also 43 bis 44°) wieder verflüssigt und dann der Abkühlung überlassen, so wurde er schon bei $42\frac{1}{2}$ wieder dickflüssig, bei 42° salbenartig, ohne Temperatur-Erhöhung.

Mit demselben Talg stellte ich nach 6 Monaten die gleichen Versuche an. Der Schmelzpunkt hatte sich um einen halben Grad erhöht; er schmolz nämlich bei $43\frac{1}{2}^{\circ}$ C. und erstarrte schon bei 34° . Die Temperatur stieg während des Erstarrens von 34 auf 38° C. Wenn der eben erstarrte Talg bei möglichst gelinder Wärme wieder verflüssigt wurde, so erstarrte er schon wieder bei $42\frac{1}{2}^{\circ}$ C. ohne Temperatur-Erhöhung.

§. Hammeltalg.

Nach Berzelius u. andern Beobachtern, welche keinen Schmelzpunkt angeben, fängt der Hammeltalg bei 37° , mitunter bei 40° C. an zu erstarren, und erwärmt sich dabei auf 39 bis 41° .

Muspratt u. A. geben für den Schmelzpunkt dieselbe Temperatur an, nämlich 38 bis 41° C.

Nach Dulk erstarrt er bei 50° , nach Schubarth bei 40° C.

Die Angaben des Schmelzpunktes schwanken also zwischen 38 und 41° C., die des Erstarrungspunktes zwischen 37 und 50° C.

Ich fand den Schmelzpunkt des im Frühjahr frisch ausgelassenen Hammeltalgs bei zwei Proben = 47° C., dieselben wurden jedoch erst bei 49° ganz durchsichtig. Wenn ich den völlig klar geschmolzenen Talg der ruhigen Abküh-

lung überliefs, so wurde er bei 37° C. ganz trübe und dickflüssig; die Temperatur sank dann noch bis auf 36° und stieg von da ab, während der noch weich salbenartige Talg immer fester wurde, auf 40 bis 41° C. — Wurde der eben erstarrte Talg längere Zeit bis auf oder eben über den Schmelzpunkt (also 47 bis 48° C.) erwärmt, so dafs er völlig dünnflüssig, aber noch nicht ganz durchsichtig war, so erstarrte er schon wieder bei 45 bis 46° C. ohne Temperatur-Erhöhung. Mit dem Alter wird der Hammeltalg härter und steigt sein Schmelzpunkt. Nach 6 Monaten schmolz eine der eben beschriebenen Sorten bei $47\frac{1}{2}^{\circ}$ C. und erstarrte bei $36\frac{1}{2}^{\circ}$. Die Temperatur stieg von da ab während des Festerwerdens auf 41 bis $41\frac{1}{2}^{\circ}$ C.

Eine dritte, vor 10 Monaten im Herbst ausgeschmolzene Sorte war noch härter. Sie schmolz erst bei $50\frac{1}{2}^{\circ}$ C, war aber dabei noch etwas trübe und ward erst bei 52° C. ganz durchsichtig. Klar geschmolzen und dann wieder abgekühlt, ward diese Sorte bei 40° C. dickflüssig; die Temperatur sank noch bis $39\frac{1}{2}^{\circ}$ C. und stieg dann wieder, während der weiche salbenförmige Talg allmählig fester wurde, auf 44 bis 45° C. Wurde der eben erstarrte Talg bei möglichst gelinder Wärme (50 bis 51°) wieder verflüssigt, so erstarrte er schon wieder bei 48 bis 49° ohne Temperatur-Erhöhung.

3. Schweineschmalz.

Nach Berzelius, Chateau u. A. schmilzt es bei 26 bis 31° C.; beim Erstarren erhöht sich die Temperatur etwas.

Nach Muspratt, Perutz u. A. schmilzt es bei 27° C.

Nach Schubarth gesteht es bei 26° C.

Zwei ganz reine, frische Sorten, welche im Sommer ausgelassen waren, zeigten mir einen Schmelzpunkt = 42° C.; eine dritte Sorte schmolz bei $41\frac{1}{2}^{\circ}$. Sie waren bei diesen Temperaturen aber noch trübe und wurden erst bei 48 bis 49° C. ganz durchsichtig, weshalb auch bei diesem Fett, wie beim Talg, der Moment des Durchsichtigwerdens nicht als Schmelzpunkt angenommen werden darf. Beim Erstar-

ren verhielten sich die drei Sorten ganz gleich. Waren sie völlig klar geschmolzen und überließ ich sie dann der Abkühlung, so wurden sie erst bei 31 oder $30\frac{1}{2}^{\circ}$ C. wieder dickflüssig und trübe, bei 30° salbenartig. Von da ab stieg die Temperatur beim weiteren Erstarren auf 32° C.

Auch das Schweineschmalz läßt sich noch bei einer anderen, dem Schmelzpunkt näheren Temperatur zum Erstarren bringen. Wird es durch gelindes Erwärmen bis eben über seinen Schmelzpunkt verflüssigt und dann der Abkühlung überlassen, so erstarrt es häufig schon bei 37 bis 38° ohne Temperatur-Erhöhung.

Das durch den Handel bezogene Schweineschmalz ist häufig sehr weich und nicht rein. Zwei solche von mir untersuchte Sorten schmolzen bei 37° C. und erstarrten erst bei 26° . Während des Erstarrens stieg die Temperatur auf 28° C.

Das geschmolzene Schweineschmalz erstarrt sehr langsam und gewinnt erst nach längerer Zeit seine natürliche Festigkeit wieder, worauf ich schon oben aufmerksam machte.

4. Butter.

Es finden sich wenige Angaben über das Verhalten der Butter beim Schmelzen und Erstarren.

Nach Schubarth schmilzt sie bei 40° , nach Anderen bei 36° C. Chevreul untersuchte eine Sorte, welche bei $26\frac{1}{2}^{\circ}$ erstarrte und sich dann auf 32° C. erwärmte.

Ich fand den Schmelzpunkt der frisch bereiteten Sommerbutter = 31 bis $32\frac{1}{2}^{\circ}$ C. bei drei Sorten. Nach dem Klarschmelzen abgekühlt, erstarrten zwei Sorten bei 19° , die dritte bei 20° ; während des Erstarrens stieg die Temperatur um einen halben Grad, also auf resp. $19\frac{1}{2}$ und $20\frac{1}{2}^{\circ}$. Wurde die eben erstarrte Butter einige Zeit bis eben über den Schmelzpunkt erwärmt, so daß sie völlig flüssig, obwohl noch nicht ganz durchsichtig war, dann blieb sie bis 21 oder 23° klar. Bei diesen Temperaturgraden fing sie an zu erstarren und erhöhte sich die Temperatur dabei wieder um einen halben Grad, also bis resp. $21\frac{1}{2}$ und $23\frac{1}{2}^{\circ}$.

Eine vierte Probe (frische Falsbutter) schmolz bei $32\frac{1}{4}^{\circ}$ C. blieb beim Abkühlen bis 24° klar, fing alsdann an zu erstarren, wobei die Temperatur auf $25\frac{1}{2}^{\circ}$ sich erhöhte.

5. Japan-Wachs.

Nach Liebig schmilzt es bei 40° R. und erstarrt bei 34° .

Nach Wöhler, Bolley u. A. schmilzt es bei 42° C. und erstarrt bei 40° C.

Nach Oppermann schmilzt es bei 48 bis 50° C. und erstarrt bei $42\frac{1}{2}^{\circ}$ C.

Hanbury fand den Schmelzpunkt = 53 bis 55° C.

Ich habe 18 Proben, sowohl Japan-Wachs in Blöcken als in Kuchen, und nachweislich sehr verschiedenen Alters untersucht, und nur sehr geringe Abweichungen hinsichtlich des Schmelz- und Erstarrungspunktes gefunden. Die älteren (länger im Handel befindlichen) waren etwas schwerer schmelzbar und erstarrten in etwas höherer Temperatur als die frischeren Sorten. Der Schmelzpunkt wechselte zwischen $53\frac{1}{2}$ und $54\frac{1}{2}^{\circ}$ C. Bei der Abkühlung der klar geschmolzenen Proben begann das Erstarren bei $40\frac{1}{2}$ bis 41° C.: von da ab stieg, bei weiterem Erhärten des Fettes, die Temperatur wieder auf $45\frac{1}{2}$ bis 46° C. Wenn aber das eben erstarrte Wachs in möglichst gelinder Wärme wieder geschmolzen ward, so dafs es eine klare, fast syrupartige Flüssigkeit darstellte, so erstarrte es während des Abkühlens in der Regel schon wieder bei 46 bis 47° , mitunter schon bei 49° , und stieg die Temperatur dann beim Erstarren auf 50 bis 51° C. Das Japan-Wachs wird beim Erwärmen schon bei 42° , also weit unter dem Schmelzpunkt durchsichtig, und bleibt, wenn es geschmolzen und wieder abgekühlt wird, bis kurz vor dem Erstarren ebenfalls ganz durchsichtig; man kann deshalb seinen Schmelzpunkt nicht nach den Methoden bestimmen, welche das Durchsichtigwerden als Moment des Schmelzens annehmen.

6. Cacaobutter.

Während Berzelius den Schmelzpunkt dieses Fettes auffallend hoch, nämlich bei 50° C. angiebt, schmilzt die

reine Cacaobutter nach Angaben anderer Beobachter bei 29° C. und erstarrt bei 23° . Weniger reine soll bei 25° schmelzen und bei 21° erstarren.

Ich fand drei zuverlässig reine Sorten, von welchen ich zwei selbst hatte auspressen lassen, fast ganz übereinstimmend. Sie schmolzen bei $33\frac{1}{2}$ bis 34° C. Nach dem Klarschmelzen der Abkühlung überlassen, blieben sie bis 21° durchsichtig. Die Temperatur sank dann noch einen halben Grad, also bis $20\frac{1}{2}^{\circ}$, wobei die Proben allmählig fest wurden, während die Temperatur langsam auf 27 bis 28° stieg; unter bisweiligem Umrühren schneller auf 29 bis $29\frac{1}{2}^{\circ}$ C. Wenn die eben erstarrte Cacaobutter bei möglichst gelinder Wärme wieder verflüssigt war, so erstarrte sie in der Regel bei 26° , mitunter schon bei 29° ; in beiden Fällen erhöhte sich die Temperatur während des Erstarrens auf $30\frac{1}{2}$ bis 31° C.

7. Cocosöl.

Der Schmelzpunkt wird von verschiedenen Beobachtern übereinstimmend $= 20^{\circ}$ C. angegeben. Nach Liebig erstarrt es bei 18° .

Drei Proben, welche ich untersuchte, schmolzen bei 24° C. Zwei von ihnen erstarrten bei 20° , die dritte bei $20\frac{1}{2}^{\circ}$. Die Temperatur stieg während des Erstarrens auf 22 bis 23° . Mitunter läßt sich das Cocosöl auch schon bei 22° zum Erstarren bringen; es erwärmt sich dann ebenfalls bis 23° .

8. Palmöl.

Nach Liebig und Pelouze schmilzt das frische Palmöl bei 27° , nach Payen bei 27 bis 29° .

Altes soll nach mehreren Angaben zwischen 32 und 37° schmelzen. Nach Graßmann wird es bei $37\frac{1}{2}^{\circ}$ dickflüssig und erstarrt bei 34° . Pohl fand den Schmelzpunkt bei zwei frischen Sorten im Mittel $=$ resp. $34\frac{1}{2}$ und 35° , bei einer dritten $= 24,8^{\circ}$, bei zwei älteren Sorten $= 42,2^{\circ}$ und $41,1^{\circ}$.

Den höchsten Wärmegrad giebt Ure für den Schmelzpunkt an, nämlich $47\frac{1}{2}^{\circ}$ C.

Die Angaben des Schmelzpunktes schwanken also zwischen 27 und $47\frac{1}{2}^{\circ}$.

Das Palmöl kommt in der That von sehr verschiedener Beschaffenheit in den Handel und scheint mit dem Alter eine zunehmende Festigkeit zu gewinnen, doch auch augenscheinlich frischere Sorten zeigen nicht das gleiche Verhalten, welches wohl noch durch andere Ursachen bedingt wird. Die vier Proben, welche ich untersuchte, verhielten sich wie folgt:

Eine ganz frisch importirte Sorte schmolz bei 30° C. Klargeschmolzen und abgekühlt, blieb sie bis 21° flüssig, erstarrte dann sehr langsam, wobei die Temperatur um einen halben Grad, also bis $21\frac{1}{2}^{\circ}$ stieg. Es gelang mir nicht, sie bei einer höheren Temperatur zum Erstarren zu bringen.

Eine zweite frische Probe, von Farbe und Geruch der ersten gleich, schmolz bei 38° C. und fing bei 24° an zu erstarren, wobei die Temperatur um einen Grad also auf 25° stieg.

Eine dritte Probe, von gleicher äußerer Beschaffenheit, schmolz bei 41° und erstarrte bei 28° C., die Temperatur stieg dabei auf 29 bis $29\frac{1}{2}^{\circ}$. Eben erstarrt und dann in möglichst gelinder Wärme wieder verflüssigt, ward diese Probe schon bei 37 oder 38° wieder fest, wobei *keine* Erhöhung der Temperatur eintrat. Eine vierte Probe (von älterem Oel) schmolz bei 42° C. Nach dem Klarschmelzen der Abkühlung überlassen, fing sie bei 38° an zu erstarren; die Temperatur erhöhte sich alsdann auf $39\frac{1}{2}^{\circ}$. Wurde das eben erstarrte Oel durch gelindes Erwärmen bis eben über den Schmelzpunkt wieder verflüssigt, so gestand es schon wieder bei $41\frac{1}{2}^{\circ}$ *ohne* Temperatur-Erhöhung.

9. Muscatbutter.

Das Verhalten des Fettes der Muscatnufs beim Schmelzen und Erstarren scheint bisher wenig beobachtet zu seyn. Ich habe keine Angaben darüber gefunden. Zwei Proben, welche ich untersuchte, schmolzen bei $43\frac{1}{2}^{\circ}$, eine dritte bei 44° C., sie wurden aber erst bei 48° ganz durchsichtig. —

Bis zur Durchsichtigkeit geschmolzen und der Abkühlung überlassen, bleiben sie klar, bis die Temperatur auf 33° gesunken war. Alsdann trat Erstarrung ein, wobei das Fett ziemlich schnell fest wurde und die Temperatur sich auf 41½ bis 42°, also bis fast auf den Schmelzpunkt erhöhte. Wird die eben erstarrte Muscatbutter in möglichst gelinder Wärme wieder verflüssigt, so erstarrt sie schon wieder bei 42½° ohne Erhöhung der Temperatur.

Hiermit schließt die Reihe der von mir untersuchten *essentiellen* Fette. Ich füge nun noch Einiges über das Verhalten des Bienenwachses und des Wallraths, als fett ähnlicher Substanzen, hinzu.

Gelbes Bienenwachs.

Nach Bolley, Dulk, Pouillet schmilzt es bei 61° C.

„ Person bei 61,8°

„ dem Handwörterbuch d. Chemie von

Liebig u. Wöhler bei 62 bis 63°

Nach Bauer bei 64°.

Die Angaben schwanken also zwischen 61 und 64°. Nach den Versuchen, welche ich mit drei Proben anstellte, schmilzt das gelbe Wachs bei 62 bis 62½° C. Gleich unter dem Schmelzpunkt wird es trübe und das Erstarren beginnt. Die Temperatur sinkt dabei allmählig und hält sich längere Zeit auf 61½°, bis das Wachs ganz salbenartig geworden ist. Eine nachfolgende Temperatur-Erhöhung findet beim Erstarren nicht statt.

Gebleichtes Bienenwachs.

Es schmilzt nach Saussure bei 63° C.

nach dem Handwörterbuch d. Chemie von

Liebig u. Wöhler bei 63 bis 64°

nach Chateau bei 63 bis 65°

„ Bolley bei 64 bis 66°

„ Berzelius bei 68°

„ Dulk bei 55° R.

„ Liebig schmilzt es bei 70° und erstarrt bei 65° C.

Die Angaben schwanken also zwischen 63 und 70° C.

Nach meinen Beobachtungen an vier Sorten käuflichen weissen Wachses schmilzt es bei 63 bis $63\frac{1}{2}^{\circ}$ C. Gleich unter dem Schmelzpunkt wird es trübe und beginnt zu erstarren. Die Temperatur sinkt und hält sich lange auf $62\frac{1}{2}^{\circ}$, bis das Wachs durch seine ganze Masse eine salbenartige Consistenz angenommen hat. Eine Temperatur-Erhöhung findet beim Erstarren nicht statt.

Wallrath.

Es schmilzt nach Person bei $42,7^{\circ}$ C.
 nach Chateau, Schubarth u. A. bei 45°
 » Berzelius bei $44,7^{\circ}$
 » Liebig, Bolley u. A. bei 44 bis 45°
 » Bunsen bei $47,7^{\circ}$
 » Pouillet, Müller u. A. bei 49°
 » Dulk bei 50° .

Die Angaben bewegen sich also zwischen $42,7$ und 50° als Gränzpunkte.

Zwei erst kurz vorher importirte Sorten schmolzen mir bei resp. 44 und $44\frac{1}{2}^{\circ}$ C. Zwei ältere, welche den gewöhnlichen, etwas ranzigen Geruch des Wallraths besaßen, schmolzen ebenfalls bei $44\frac{1}{2}^{\circ}$. Das Erstarren begann bei allen gleich unter dem Schmelzpunkt. Die Temperatur sinkt dabei auf $43\frac{1}{2}$ bis 43° . Auf dieser Höhe hält sie sich längere Zeit und nimmt erst weiter ab, wenn die ganze Probe erstarrt ist. Wie beim Wachs liegen also Schmelz- und Erstarrungspunkt neben einander, und eine Erhöhung der Temperatur findet beim Erstarren nicht statt.

Nachdem ich somit das Verhalten der bekannteren unter den Fetten, so wie des Wachses und Wallraths, beim Schmelzen und Erstarren beschrieben, und die Schlüsse, welche ich glaube aus den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung ziehen zu dürfen, bereits angegeben habe, füge ich noch eine übersichtliche Zusammenstellung der gefundenen Schmelztemperaturen und derjenigen Erstarrungstemperaturen hinzu, welche die betreffenden Substanzen unter gewöhnlichen Umständen immer zeigen.

Rindertalg

frischer schmilzt bei 43° C., erstarrt bei 33° , erwärmt sich dabei auf 36 bis 37°

älterer schmilzt bei $43\frac{1}{2}^{\circ}$ C., erstarrt bei 34° , erwärmt sich dabei auf 38°

Hammeltalg

frischer schmilzt bei 47° C., erstarrt bei 36° , erwärmt sich dabei auf 40 bis 41°

alter schmilzt bei $50\frac{1}{2}^{\circ}$ C., erstarrt bei $39\frac{1}{2}^{\circ}$, erwärmt sich dabei auf 44 bis 45°

Schweineschmalz schmilzt bei $41\frac{1}{2}$ bis 42° C. und erstarrt bei 30° , erwärmt sich dabei auf 32°

Butter

frische schmilzt bei 31 bis $31\frac{1}{2}^{\circ}$ C., erstarrt bei 19 bis 20° , erwärmt sich dabei auf $19\frac{1}{2}$ bis $20\frac{1}{2}^{\circ}$

Faßbutter schmilzt bei $32\frac{1}{2}^{\circ}$ C., erstarrt bei 24° , erwärmt sich dabei auf $25\frac{1}{2}^{\circ}$

Japan-Wachs schmilzt bei $53\frac{1}{2}$ bis $54\frac{1}{2}^{\circ}$ C., erstarrt bei $40\frac{1}{2}$ bis 41° , erwärmt sich dabei auf $45\frac{1}{2}$ bis 46°

Cacaobutter schmilzt bei $33\frac{1}{2}$ bis 34° C., erstarrt bei $20\frac{1}{2}^{\circ}$, erwärmt sich dabei auf 27 bis $29\frac{1}{2}^{\circ}$

Cocosöl schmilzt bei $24\frac{1}{2}^{\circ}$ C., erstarrt bei 20 bis $20\frac{1}{2}^{\circ}$, erwärmt sich dabei auf 22 bis 23°

Palmöl

frisches, weiches, schmilzt bei 30° C., erstarrt bei 21° , erwärmt sich dabei auf $21\frac{1}{2}^{\circ}$

frisches, härteres, schmilzt bei 38° C., erstarrt bei 24° , erwärmt sich dabei auf 25°

altes schmilzt bei 42° C., erstarrt bei 38° , erwärmt sich dabei auf $39\frac{1}{2}^{\circ}$

Muscatbutter schmilzt bei $43\frac{1}{2}$ bis 44° C., erstarrt bei 33° , erwärmt sich dabei auf $41\frac{1}{2}$ bis 42°

Bienenwachs

gelbes schmilzt bei 62 bis $62\frac{1}{2}^{\circ}$ C. erstarrt gleich unter dem Schmelzpunkt ohne Erwärmung,

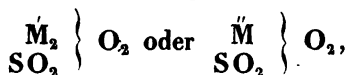
weißes schmilzt bei 63 bis $63\frac{1}{2}^{\circ}$ C. erstarrt gleich unter dem Schmelzpunkt ohne Erwärmung,

Wallrath schmilzt bei 44 bis $44\frac{1}{2}^{\circ}$ C., erstarrt gleich unter dem Schmelzpunkt ohne Erwärmung.

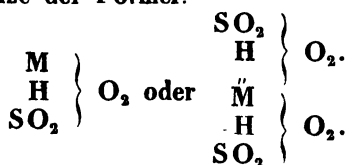
Hamburg, November 1867.

VI. Ueber die sauren und übersauren Salze der Schwefelsäure; von Carl Schultze in Berlin. ¹⁾

Die Schwefelsäure bildet, als dihydrische Säure betrachtet, verschiedene einfache Salze, normale und saure, indem entweder der gesammte typische Wasserstoff oder nur die Hälfte desselben in dem Säuremolecul durch Metall ersetzt wird. Die normalen Salze entsprechen hiernach der Formel:



die sauren Salze der Formel:



Die Schwefelsäure bildet aber, wie ich gefunden habe, auch Salze, in welchen weniger als die Hälfte des typischen Wasserstoffs der Säure durch Metall vertreten ist, Salze von der Zusammensetzung: $\overset{M}{\text{H}}_3(\text{SO}_4)_2$ und $\overset{M}{\text{H}}_6(\text{SO}_4)_4$. Diese Verbindungen können aber, wenn die Schwefelsäure als dihydrisch angenommen wird, nicht einfache Salze seyn, son-

1) Die Untersuchung wurde im Laboratorium des Hrn. Prof. Magnus in Berlin ausgeführt.

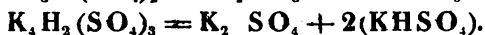
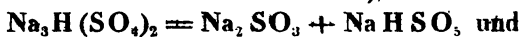
dern sind anzusehen als Doppelverbindungen, am besten wie mir scheint, als Doppelverbindungen des sauren Salzes mit dem Säurehydrat. $MH_3(SO_4)_2 = MH SO_4 + H_2SO_4$.

Ähnliche Verbindungen, welche bekanntlich als über-saure Salze bezeichnet werden, sind für einige andere Säuren schon dargestellt worden, z. B. für den monohydrischen Fluorwasserstoff, sowie auch für die, gleich der Schwefelsäure, als dihydrisch betrachtete selenige Säure und die Tellursäure. Für die Schwefelsäure sind bisher solche über-saure Salze nicht bekannt; da sich diese Salze aber wohl charakterisirt im krystallisirten Zustande darstellen lassen, so bietet eine genauere Erkenntniß derselben wohl einiges Interesse, um so mehr, als die Schwefelsäuresalze übrigens, wegen ihrer Verbreitung und vielfachen Anwendung, zu den am genauesten erforschten und gekannten Verbindungen gehören.

Die normalen Salze der Schwefelsäure werden zum größten Theil aus wässrigen Lösungen wasserhaltig oder wasserfrei krystallisirt erhalten. Beim Krystallisiren aus Lösungen, welche zugleich Schwefelsäurehydrat enthalten, nehmen die Sulphate im Allgemeinen weniger Wasser auf als aus reinen wässrigen Lösungen. Aus siedender Schwefelsäure scheiden sich, beim Concentriren, das diatome Eisensulphat, das Chromsulphat als wasserfreie Salze ab; beim Verdampfen ihrer Lösung in Schwefelsäurehydrat habe ich die Sulphate von Calcium, Barium, Strontium, Blei, Kupfer, Quecksilber wasserfrei in Krystallen abgeschieden erhalten.

Von sauren Salzen der Schwefelsäure sind bis jetzt nur wenige bekannt, nämlich die des Kalium, Natrium, Ammonium, Barium, Calcium, Magnesium. Ich habe die sauren Salze von einer Anzahl anderer Metalle dargestellt, von Lithium, Silber, Strontium, Blei, Mangan. Die sauren Salze scheiden sich aus Lösungen der normalen Salze in mehr oder weniger concentrirter Schwefelsäure ab, und werden durch Wasser, wenigstens durch einen größeren Ueberschuß desselben, sämmtlich zerlegt.

Doppelverbindungen von saurem Salz und normalem Salz desselben Metalles sind bekannt ¹⁾, z. B. die Salze



Die übersauren Salze nun sind ähnliche Doppelverbindungen, Doppelverbindungen der sauren Salze mit dem Säurehydrat. Ich habe diese Verbindungen für eine Anzahl von Metallen, für Kalium, Natrium, Lithium, Silber, Calcium, Magnesium, Mangan dargestellt. Die übersauren Schwefelsäuresalze werden erhalten aus Auflösungen der normalen Salze, in bestimmter Menge, in mehr oder weniger concentrirter Schwefelsäure, und scheiden sich aus diesen Lösungen bei bestimmten Temperaturen aus. Die Salze ziehen Wasserdampf sehr begierig an und werden durch Wasser zerlegt, ebenso durch Alkohol und Aether. Es ist deshalb schwer, sie von anhangender Schwefelsäure gänzlich zu befreien, und zugleich vor Zerfließen zu schützen. Die Salze wurden zu diesem Zweck, nachdem sie aus der Flüssigkeit genommen waren, zwischen zwei starken Platten von verglühtem Porcellan, welche an einander gepreßt werden konnten, in dünner Schicht ausgebreitet, und längere Zeit in einen durch Schwefelsäure ausgetrockneten Raum gelegt. Die Salze wurden zwar sämmtlich in krystallisirtem Zustande erhalten, aber eine Bestimmung ihrer Gestalt scheint wegen der Zerfließlichkeit unausführbar.

Die zu untersuchenden Salze wurden übrigens nach demselben Verfahren stets in mehreren Proben dargestellt und diese der Analyse unterworfen; dennoch fand sich meist, je nach der Beschaffenheit der Krystalle und der Consistenz der Mutterlauge, ein mehr oder minder großer Ueberschuss an Schwefelsäure über die, nach der wahrscheinlichen Zusammensetzung der Verbindung berechnete Menge.

Der Gehalt an Schwefelsäure wurde bei den in Wasser vollständig löslichen Salzen durch Fällung mittelst Chlorbarium als schwefelsaures Barium bestimmt; bei den theilweise unlöslichen Salzen, den Barium-, Strontium-, Bleisalzen wurde der lösliche Antheil der Schwefelsäure in derselben Weise,

1) H. Rose, Pogg. Ann. Bd. 82, S. 545.

der unlösliche Antheil aus dem ungelösten Rückstand bestimmt. Der Gehalt an Metall wurde, nach Fortschaffung des überschüssig zugesetzten Chlorbariums, alsdann einfach in der Form des Schwefelsäuresalzes ermittelt, das Silber aber wurde aus seinen Salzen vor der Fällung der Schwefelsäure als Chlorsilber abgeschieden. Der Gehalt an Wasserstoff wurde als Wasser direct mittelst Chlorcalcium bestimmt, indem eine Quantität der Substanz in einer Verbrennungsröhre hinter einer Schicht von schwachglühender Kalkerde und Magnesia durch Glühen zersetzt, und der Wasserdampf in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen wurde. — Ich will die gefundenen Verbindungen in der Reihenfolge beschreiben, dass die verschiedenen Salze desselben Metalles nach einander aufgeführt werden.

Kaliumsalze.

1) *Saures Salz* KHSO_4 . Dasselbe bildet sich bekanntlich aus äquivalenten Mengen von normalem Sulphat und von Schwefelsäurehydrat durch Zusammenschmelzen oder Auflösen in möglichst geringer Menge Wasser. Auch aus wässrigen Lösungen, welche mehrfach grössere Mengen von Schwefelsäurehydrat enthalten, habe ich stets dasselbe Salz ausgeschieden erhalten.

2) *Uebersaures, dreifach saures Salz* ¹⁾, $\text{KH}_3(\text{SO}_4)_2 = \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Analyse I. 1,077 Gr. des Salzes ergaben 0,380 K_2SO_4 , und 2,166 BaSO_4 .

II. 1,365 Grm. des Salzes ergaben 0,479 K_2SO_4 und 2,763 BaSO_4 .

III. 1,254 Gr. des Salzes ergaben 0,152 H_2O .

		Berechnet:	Gefunden:		
		$\text{KH}_3(\text{SO}_4)_2$	I.	II.	III.
K	= 39	16,67	15,81	15,73	—
3H	= 3	1,28	—	—	1,34
2(SO ₄)	= 192	82,05	82,77	83,31	—
	234	100,00.			

1) Die Bezeichnung soll das Zahlenverhältniss der noch vorhandenen typischen Wasserstoffatome der Säure zu den durch Metall ersetzten angeben, die Zahl der letzteren = 1 gesetzt.

Das normale Salz schmilzt mit Schwefelsäurehydrat, im Verhältniß von 1 zu 3 Moleculen, leicht zusammen; die Masse erstarrt beim Abkühlen nicht, auch noch nicht bei -20° (wenigstens in kleineren Gefäßen nicht). Enthält die geschmolzene Masse aber beträchtlich weniger als 3 Molecul Schwefelsäurehydrat gegen 1 Molecul Sulphat, so erstarrt sie nach einiger Zeit zu einem festen krystallinischen Kuchen, der von dem übersauren Salz gebildet ist, welches aber begreiflicherweise nicht vollkommen rein seyn kann. In abgesonderten Krystallen habe ich das Salz bis jetzt nur in der Weise darstellen können, daß eine Lösung von 1 Thl. normalem Sulphat in weniger als 5 Thl. Schwefelsäurehydrat durch ein Körnchen der erstarrten Masse zum Krystallisiren gebracht wurde. Das Salz krystallisirt in langen farblosen glänzenden Prismen, welche bei etwa 95° schmelzen. Das geschmolzene Salz erstarrt auch bei starker Abkühlung nicht wieder, wird die Masse aber mit einem Krystall des Salzes berührt, so erstarrt sie plötzlich unter beträchtlicher Erwärmung; es wurde ein Steigen der Temperatur von 24° auf 50° beobachtet. Ein Krystall des normalen oder des sauren Kaliumsalzes, so wenig wie des analogen dreifach sauren Natriumsalzes, ruft die Krystallisation nicht hervor. Das Salz zeigt also die Erscheinung der Ueberschmelzung und der übersättigten Lösung innerhalb sehr weiter Temperaturgränzen.

Natriumsalze.

1) *Saures Salz*, NaHSO_4 . Dasselbe wird bekanntlich aus äquivalenten Mengen von normalem Sulphat und Schwefelsäurehydrat durch Zusammenschmelzen oder Auflösen in wenig Wasser erhalten. Aus Lösungen, welche sehr viel mehr Schwefelsäurehydrat enthalten, habe ich dasselbe Salz erhalten.

2) *Uebersaures, dreifach saures Salz*, $\text{NaH}_3(\text{SO}_4)_2$
 $= \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Analyse I. 1,477 Gr. des Salzes gaben 0,455 Na_2SO_4 und 3,201 BaSO_4 .

II. 1,026 Gr. des Salzes gaben 0,318 Na_2SO_4 und 2,215 BaSO_4 ,

III. 1,354 Gr. des Salzes gaben 0,172 H_2O .

Berechnet:			Gefunden:		
	$\text{NaH}_2(\text{SO}_4)_2$		I.	II.	III.
Na =	23	10,55 Proc.	9,95	10,03	—
3H =	3	1,38	—	—	1,41
2(SO_4) =	192	88,07	89,16	88,78	—
	<u>218</u>	<u>100,00.</u>			

Das Salz krystallisirt beim Erkalten aus einer Lösung von normalem Sulphat in Schwefelsäurehydrat, welche auf 7 Theile Schwefelsäure mehr als 1 Theil Sulphat enthält. Das Salz sieht dem analogen Kaliumsalz ähnlich, es schmilzt bei etwa 100°.

Lithiumsalze.

Saure Sulphate des Lithiums sind bisher nicht bekannt; nach C. Gmelin¹⁾ giebt das normale Salz mit Schwefelsäurehydrat abgedampft eine leicht schmelzbare Masse, aus deren Auflösung aber normales Salz erhalten wird.

1) *Saures Salz*, LiHSO_4 .

Analyse I. 0,910 Gr. des Salzes gaben 0,463 Li_2SO_4 und 2,046 BaSO_4 ,

II. 0,710 Gr. des Salzes gaben 0,371 Li_2SO_4 und 1,601 BaSO_4 ,

III. 0,727 Gr. des Salzes gaben 0,064 H_2O .

Berechnet:			Gefunden:		
	LiHSO_4		I.	II.	III.
Li =	7	6,73 Proc.	6,50	6,65	—
H =	1	0,96	—	—	0,97
SO_4 =	96	92,31	92,52	92,81	—
	<u>104</u>	<u>100,00</u>			

Das Salz wird erhalten aus einer Auflösung des normalen Salzes in Schwefelsäure von 1,6 bis 1,7 spec. Gewicht; aus verdünnterer Säure scheidet sich das normale Salz ab. Das saure Lithiumsulphat krystallisirt in Prismen, welche bei 160° schmelzen.

1) L. Gmelin, Handbuch der Chemie, Bd. 2.

2) *Uebersaures*; *zweifach saures Salz*, $\text{Li}_2\text{H}_4(\text{SO}_4)_3$,
 $= 2(\text{LiHSO}_4) + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Analyse I. 1,031 Gr. des Salzes gaben 0,348 Li_2SO_4
 und 2,363 BaSO_4 ,

II. 0,845 Gr. des Salzes gaben 0,286 Li_2SO_4 und 1,946
 BaSO_4 ,

III. 0,805 Gr. des Salzes gaben 0,101 H_2O .

Berechnet:			Gefunden:		
	$\text{Li}_2\text{H}_4(\text{SO}_4)_3$		I.	II.	III.
2Li = 14	4,57	Proc. 4,29	4,31	—	—
4H = 4	1,31	—	—	—	1,39
3(SO ₄) = 288	94,12	94,26	94,77	—	—
	<hr/> 306	100,00.			

Das *zweifach saure Salz* scheidet sich aus einer Auflösung des normalen Salzes in Schwefelsäurehydrat ab, welche auf 4 Theile Schwefelsäurehydrat mehr als 1 Theil normales Salz enthält. Das Salz krystallisirt in grossen dünnen Tafeln, welche oberhalb 110° schmelzen.

Silbersalze.

Das normale Salz krystallisirt bekanntlich aus wässriger Lösung in langen dünnen Nadeln, aus Salpetersäure-Lösung erhielt Mitscherlich dasselbe in ausgebildeten Krystallen. Aus einer Lösung in Schwefelsäure von weniger als 1,5 spec. Gew. erhält man das Salz, beim Erkalten der Lösung, in lockeren Blättchen ausgeschieden, welche aus aneinander gereihten kleinen Rhomben-octaëdern bestehen. Gröfser erhält man diese stark glänzenden, meist gelblichen Krystalle, reine Rhomben-octaëder, wenn man eine Auflösung des normalen Salzes in Schwefelsäurehydrat, 1 Theil Salz in 15 bis 20 Theilen Säure an der Luft allmählich sich verdünnen läfst ¹⁾. Neben den octaëdrischen Krystallen treten gewöhnlich einige langgestreckte Prismen auf.

2. *Saures Salz*, AgHSO_4 .

- 1) Die Bildung dieser Krystalle ist schon von Pirwitz beobachtet (Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler Bd. 7, S. 566.)

Analyse I. 1,069 Gr. des Salzes gaben 0,719 Ag Cl und 1,262 Ba SO₄,

II. 0,886 Gr. des Salzes gaben 0,042 H₂ O.

Berechnet:		Gefunden:	
Ag H SO ₄		I.	II.
Ag = 108,3	52,75 Proc.	50,60	—
H = 1	0,49 „	—	0,52
SO ₄ = 96	46,76 „	48,62	—
205,3	100,00.		

Das saure Salz scheidet sich aus einer Auflösung des normalen Salzes in Schwefelsäurehydrat ab, welche auf ein Theil Sulphat weniger als 3 Theile Schwefelsäure enthält; schwefelsaures Silber ist von den untersuchten Salzen das in Schwefelsäurehydrat bei gewöhnlicher Temperatur am leichtesten lösliche Salz. Das saure Salz krystallisirt in Prismen, welche schwach gelblich gefärbt erscheinen.

3) *Uebersaures, dreifach saures Salz,*



Analyse I. 0,776 Gr. des Salzes ergaben 0,343 Ag Cl und 1,125 Ba SO₄,

II. 0,894 Gr. des Salzes ergaben 0,398 Ag Cl und 1,313 Ba SO₄,

III. 0,863 Gr. des Salzes ergaben 0,123 H₂ O,

IV. 0,787 Gr. des Salzes ergaben 0,113 H₂ O.

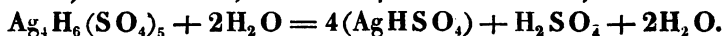
Berechnet:		Gefunden:			
Ag H ₃ (SO ₄) ₂ + H ₂ O		I.	II.	III.	IV.
Ag = 108,3	33,71 Proc.	33,26	33,56	—	—
5 H ¹⁾ = 5	1,55	—	—	1,59	1,60
O = 16	4,98	—	—	—	—
2(SO ₄) = 192	59,76	59,52	60,45	—	—
321,3	100,00.				

Das dreifach saure Salz krystallisirt aus einer Auflösung des normalen Salzes in Schwefelsäure von 1,6 bis 1,7 spec. Gew., welche auf 1 Theil Sulphat 8 bis 10 Theile Säure enthält, in farblosen flachen Prismen. Lange große Prismen

- 1) Der ganze Wasserstoffgehalt der Verbindung ist zusammengekommen, weil er durch eine Bestimmung ermittelt wurde; der O des Krystallwassers erscheint deshalb gesondert aufgeführt.

des Salzes erhält man, wenn man eine Auflösung des normalen Salzes in Schwefelsäurehydrat, welche auf 1 Theil Sulphat 6 bis 10 Theile Schwefelsäure enthält, an der feuchten Luft der Verdünnung überläßt. Das Salz schmilzt theilweise bei 100°, vollständig flüssig wird es erst bei 150°. Das geschmolzene Salz erstarrt zu einer großblättrig krystallinischen Masse, welche sich nach mehreren Tagen, auch in einem zugeschmolzenen Gefäß, in kleine flache glänzende Prismen verwandelt.

4) *Uebersaures, anderthalbfach saures Salz,*



Analyse I. 0,712 Gr. des Salzes gaben 0,424 Ag Cl und 0,898 Ba SO₄,

II. 0,753 Gr. des Salzes gaben 0,450 Ag Cl und 0,938 Ba SO₄,

III. 0,783 G. des Salzes gaben 0,072 H₂O.

Berechnet:			Gefunden:		
$\text{Ag}_4\text{H}_6(\text{SO}_4)_5 + 2\text{H}_2\text{O}$			I.	II.	III.
4 Ag	= 433,2	45,35 Proc.	44,80	45,02	—
10 H	= 10	1,05	—	—	1,08
2 O	= 32	3,35	—	—	—
5 (SO ₄)	= 480	50,25	51,81	50,97	—
	<u>955,2</u>	100,00.			

Löst man das normale Salz in Schwefelsäure von 1,75 spec. Gew. in reichlicher Menge, 1 Theil Sulphat in 4 bis 6 Theilen Säure, so erhält man beim Erkalten das anderthalbfach saure Salz in großen dünnen perlmutterglänzenden Blättchen.

Es scheint, daß aus verschiedenen concentrirten Lösungen des normalen Sulphates in Schwefelsäure noch andere Salze ähnlicher Zusammensetzung sich ausscheiden, welche ich indessen bei wiederholter Darstellung nicht identisch wieder erhalten konnte.

Calciumsalze.

1) *Saures Salz*, $\text{Ca H}_2(\text{SO}_4)_2$. Das Salz wird, nach Berzelius, durch Digestion des normalen Sulphates mit Poggendorff's Annal. Bd. CXXXIII.

Schwefelsäurehydrat in mikroskopischen körnigen Krystallen erhalten.

2) *Uebersaures, dreifach saures Salz,*



Analyse I. • 0,950 Gr. des Salzes gaben 0,283 Ca SO₄, und 2,084 Ba SO₄,

II. 1,042 Gr. des Salzes gaben 0,308 Ca SO₄ und 2,287 Ba SO₄,

III. 0,897 Gr. des Salzes gaben 0,116 H₂ O.

Berechnet:			Gefunden:		
	Ca H ₆ (SO ₄) ₄		I.	II.	III.
Ca	= 40	9,30 Proc.	8,77	8,69	—
6H	= 6	1,40	—	—	1,45
4(SO ₄)	= 384	89,30	90,21	90,33	—
	<u>430</u>	<u>100,00.</u>			

Siedendes Schwefelsäurehydrat löst das normale Sulphat in beträchtlicher Menge auf, 100 Theile Säure 10 Theile Sulphat, am besten, wenn das Salz allmählich in kleinen Portionen zugegeben wird. Beim Eindampfen setzt die gesättigte Lösung wasserfreies normales Salz in glänzenden körnigen Krystallen ab. Beim Erkalten aber erstarrt die gesättigte Lösung zu einer Masse von flachen seideglänzenden Prismen, dem dreifach sauren Salz. Das Salz schmilzt theilweise, wenig oberhalb 100° zu einer weissen breiigen Masse, welche wahrscheinlich das saure Salz enthält.

Bariumsalze.

1) *Saures Salz* Ba H₃ (SO₄)₂. Das Salz wird, nach Berzelius, durch Digestion des normalen Salzes mit Schwefelsäurehydrat bei 100° erhalten.

Siedendes Schwefelsäurehydrat löst das normale Salz reichlich, 100 Theile Säure 11 bis 12 Theile Sulphat; beim Erkalten der gesättigten Lösung erfolgt keine Ausscheidung, während bei weiterem Eindampfen normales Salz in körnigen Krystallen sich absetzt. Das Auflösen geschieht schneller und in reichlicherer Menge, wenn frisch gefälltes Sulphat oder Kohlensäuresalz angewendet, und in kleinen Por-

tionen unter starkem Umrühren der Säure zugesetzt wird. Liès-Bodart und Jacquemin ¹⁾ fanden vielleicht aus diesem Grunde die Löslichkeit des Calcium-, Barium- und Strontiumsulphates in Schwefelsäurehydrat so sehr viel geringer; sie geben an, daß das Baryumsulphat 45 Theile, das Calciumsulphat 40 Theile, das Strontiumsulphat 45 Theile Säure zur Lösung erfordert. Bei 100° löst sich das Baryumsulphat noch reichlicher in Schwefelsäurehydrat als bei Siedhitze, und eine bei dieser Temperatur gesättigte Lösung trübt sich beim Erhitzen unter Abscheidung eines weissen Pulvers.

Wird die Lösung mit überschüssigem Sulphat bei wenig erhöhter Temperatur digerirt, so scheidet sich saures Salz in sehr zarten glänzenden Prismen ab, die übrigbleibende Lösung enthält alsdann viel weniger Sulphat als sie vorher im gesättigten Zustand zu halten vermochte.

2) *Wasserhaltiges saures Salz,*



Das Salz wird, nach Berzelius, aus der Lösung des normalen Sulphates in Schwefelsäurehydrat beim allmählichen Verdünnen an feuchter Luft erhalten. Wird eine concentrirte Auflösung angewendet, so erstarrt sie in einem flachen Gefäß zu einem durchscheinenden Brei; das Salz krystallisirt in außerordentlich feinen, weichen, asbestartigen Prismen.

Strontiumsalze.

1) *Saures Salz, Sr H₂(SO₄)₂.*

Analyse I. 1,516 Gr. des Salzes gaben 0,964 Sr SO₄ und 1,307 Ba SO₄,

II. 1,023 Gr. des Salzes gaben 0,104 H₂O.

Berechnet:			Gefunden:	
	Sr H ₂ (SO ₄) ₂		I.	II.
Sr	= 88	31,20 Proc.	30,41	—
H ₂	= 2	0,71	—	0,75
(SO ₄) ₂	= 192	68,09	68,66	—
	<u>282</u>	<u>100,00.</u>		

1) *Compt. rend. t. 46, p. 1206.*

Schwefelsäurehydrat löst das normale Salz, in der Siedhitze nehmen 100 Theile Säure etwa 15 Theile Sulphat auf, bei 100° eine noch größere Menge. Beim Erkalten der Lösung erfolgt keine Ausscheidung, beim Eindampfen der Lösung wird normales Sulphat in Krystallen abgeschieden. Wird die Lösung, bei wenig erhöhter Temperatur, mit überschüssigem Salz digerirt oder besser, schwefelsaures Kalium darin aufgelöst, so erhält man das saure Salz in körnigen Krystallen ausgeschieden. Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen theilweise unter Zersetzung.

2) *Wasserhaltiges saures Salz*, $\text{Sr H}_2(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Analyse I. 1,383 Gr. des Salzes gaben 0,840 Sr SO_4 , und 1,102 Ba SO_4 .

II. 1,119 Gr. des Salzes gaben 0,140 H_2O .

Berechnet:			Gefunden:	
	$\text{Sr H}_2(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$		I.	II.
Sr	= 88	29,34 Proc.	29,05	—
H ₂	= 4	1,33	—	1,38
O	= 16	5,33	—	—
$(\text{SO}_4)_2$	= 192	64,00	64,42	—
	<hr/> 300	<hr/> 100,00.		

Das Salz wird beim allmählichen Verdünnen an der Luft aus der Lösung des normalen Sulphates in Schwefelsäurehydrat in kleinen glänzenden Blättchen erhalten.

Bleisalze.

Schwefelsäurehydrat löst das normale Salz in der Siedhitze, 100 Theile Säure etwa 6 Theile Sulphat; beim Erkalten der Lösung scheidet sich das normale Salz in glänzenden Blättchen theilweise wieder aus.

Wasserhaltiges saures Salz, $\text{Pb H}_2(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Analyse I. 1,104 Gr. des Salzes gaben 0,779 Pb SO_4 , und 0,664 Ba SO_4 ,

II. 0,796 Gr. des Salzes gaben 0,076 H_2O .

Berechnet:		Gefunden:	
$\text{Pb H}_4 (\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2 \text{O}$		I.	II.
Pb	= 207	40,41 Proc.	48,13
4 H	= 4	9,95	—
O	= 16	3,82	1,06
$2 (\text{SO}_4)$	= 192	45,82	—
	<u>419</u>	<u>47,18</u>	<u>—</u>
	100,00.		

Das Salz scheidet sich beim Verdünnen an feuchter Luft aus der Lösung des normalen Salzes in Schwefelsäurehydrat aus; es sieht dem wasserhaltigen sauren Baryumsulphat sehr ähnlich.

Magnesiumsalze.

1) *Saures Salz*, $\text{Mg H}_2 (\text{SO}_4)_2$.

H. Schiff¹⁾ erhielt dieses Salz aus der concentrirten Lösung des normalen Salzes in heißer concentrirter Schwefelsäure in tafelförmigen Krystallen. Nach meinen Versuchen ist in siedendem Schwefelsäurehydrat das normale Salz nur in sehr geringer Menge löslich, und scheidet sich aus der Lösung beim Erkalten als übersaures, dreifach saures Salz ab. Das saure Salz habe ich erhalten aus Schwefelsäure von etwa 1,7 spec. Gew., in welcher das normale Salz viel reichlicher löslich ist als in Schwefelsäurehydrat; es wird sowohl beim Erkalten als auch durch weiteres Eindampfen bei Siedhitze in prismatischen Krystallen abgeschieden. Die Krystalle sind nicht schmelzbar und verlieren beim Erhitzen Schwefelsäure.

2) *Uebersaures, dreifach saures Salz*,



Analyse I. 0,886 Gr. des Salzes gaben 0,238 Mg SO₄ und 2,011 Ba SO₄.

II. 0,640 Gr. des Salzes gaben 0,173 Mg SO₄ und 1,452 Ba SO₄.

III. 0,787 Gr. des Salzes gaben 0,108 H₂ O.

1) Schiff, Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 106, S. 115.

Berechnet:			Gefunden:		
	$\text{Mg H}_6 (\text{SO}_4)_4$		I.	II.	III.
Mg	= 24	5,80	5,37	5,41	—
H ₆	= 6	1,45	—	—	1,52
$(\text{SO}_4)_4$	= 384	92,75	93,34	93,37	—
	<u>414</u>	<u>100,00.</u>			

Siedendes Schwefelsäurehydrat löst das normale Sulphat, 100 Theile Säure etwa 2 Theile Salz; aus der Auflösung scheidet sich beim Erkalten das dreifach saure Salz in kleinen flachen glänzenden Krystallen aus. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle theilweise, unter Zersetzung.

Mangansalze.

1) *Saures Salz*, $\text{Mn H}_2 (\text{SO}_4)_2$.

Analyse I. 1,231 Gr. des Salzes gaben 0,702 Mn SO_4 und 2,364 Ba SO_4 ,

II. 0,979 Gr. des Salzes gaben 0,085 $\text{H}_2 \text{O}$.

Berechnet:		Gefunden:	
	$\text{Mn H}_2 (\text{SO}_4)_2$	I.	II.
Mn	= 54	21,77 Proc.	20,55
2H	= 2	0,81	—
2SO ₄	= 192	77,42	79,05
	<u>248</u>	<u>100,00.</u>	

Siedendes Schwefelsäurehydrat löst das normale Salz, 100 Theile Säure etwa 5 Theile Salz. Aus der siedendheiß gesättigten Lösung krystallisirt das Salz bei beginnender Abkühlung in langen asbestartigen Prismen, auch bei weiterem Eindampfen der Lösung wird es abgeschieden. Es ist schwer frei zu erhalten von dem übersauren Salz, welches sich bei niedriger Temperatur aus derselben Lösung bildet. Das Salz ist nicht schmelzbar und zersetzt sich beim Erhitzen.

2) *Wasserhaltiges saures Salz*, $\text{Mn H}_2 (\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2 \text{O}$.

Analyse I. 1,424 Gr. des Salzes gaben 0,797 Mn SO_4 und 2,507 Ba SO_4 ,

II. 1,013 Gr des Salzes gaben 0,141 $\text{H}_2 \text{O}$.

Berechnet:			Gefunden:	
$\text{Mn H}_2 (\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$			I.	II.
Mn	= 54	20,30 Proc.	20,22	—
4H	= 4	1,50	—	1,54
O	= 16	6,02	—	—
2(SO ₄)	= 192	72,18	72,46	—
	<u>266</u>	<u>100,00.</u>		

Das normale Sulphat löst sich in Schwefelsäure von 1,6 spec. Gewicht in reichlicher Menge; aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten das saure Salz in großen dünnen perlmutterglänzenden Blättchen aus.

2) *Uebersaures, dreifach saures Salz,*



Analyse I. 1,374 Gr. des Salzes gaben 0,467 Mn SO₄ und 2,873 Ba SO₄,

II. 1,029 Gr. des Salzes gaben 0,133 H₂O.

Berechnet:			Gefunden:	
$\text{Mn H}_4 (\text{SO}_4)_4$			I.	II.
Mn	= 54	12,16 Proc.	12,22	—
6H	= 6	1,35	—	1,43
4(SO ₄)	= 384	86,49	86,68	—
	<u>444</u>	<u>100,00.</u>		

Das Salz scheidet sich aus der Lösung des normalen Sulphats in Schwefelsäurehydrat bei niedriger Temperatur (unter 100°) in kleinen Krystallblättchen aus. Beim Erhitzen schmilzt das Salz theilweise und zersetzt sich.

Kupfersalze.

Das normale Kupfersulphat ist in siedendem Schwefelsäurehydrat nur in sehr geringer Menge löslich; die Lösung giebt beim Eindampfen sowie beim Erkalten farblose Krystallblättchen des wasserfreien normalen Salzes. Das saure Salz, welches sich aus einer bei Siedhitze nicht gesättigten Lösung in Schwefelsäurehydrat bei niedriger Temperatur abzusetzen scheint, habe ich nicht in genügender Reinheit darzustellen vermocht.

Das Verhalten der untersuchten Sulphate gegen die Schwefelsäure läßt sich in Folgendem zusammenfassen: Aus der Lösung in Schwefelsäurehydrat scheiden sich ab, bei niederer Temperatur, als übersaure Salze: Kalium-, Natrium-, Lithium-, Calcium-, Magnesium-, Mangan-Sulphat; als saure Salze: Silber-, Barium-, Strontium-Sulphat, und, bei hoher Temperatur, Magnesium- und Mangan-Sulphat; als normale Salze, bei hoher Temperatur: Calcium-, Barium-, Strontium-, Blei-, Kupfer-Sulphat. Aus verdünnterer Schwefelsäure, als übersaures Salz: Silber-Sulphat; als saures Salz: Kalium-, Natrium-, Lithium-, Magnesium-, Mangan-Sulphat und, aus einer allmählich verdünnten Lösung in concentrirter Schwefelsäure, Barium-, Strontium-, Blei-Sulphat.

VII. *Ueber einige Vorgänge bei Entladung der Leydener Flasche; von J. C. Poggendorff.*

(Aus d. Monatsberichten d. Akad. Nov. 1867).

Im Laufe meiner häufigen Beschäftigung mit der Holtz'schen Maschine habe ich Gelegenheit gehabt, verschiedene bisher wenig oder gar nicht beobachtete Vorgänge bei Entladung der Leydener Flasche wahrzunehmen, die, wenn sie auch meistens für die Theorie keine große Bedeutung haben mögen, doch an sich von Interesse sind, und jedenfalls zur Vervollständigung unserer Kenntnisse von dem Entladungsproceß einen Beitrag liefern. Ich will mir daher erlauben, diese Erscheinungen successive zu beschreiben, und zwar zunächst diejenige, welche sich mir am frühesten darbot.

Die Beobachtung derselben wurde veranlaßt durch die Leydener Flasche, welche Hr. Holtz ursprünglich seiner Maschine beigab. Diese Flasche hat bekanntlich die Gestalt einer Röhre, die an einem Ende verschlossen ist und in der Nähe dieses Endes zwei Stanniolbelege trägt, einen auswen-

dig und einen inwendig, von welchem letzteren ein Stanniolstreif zum offenen Ende der Röhre geführt und nach aussen umgebogen ist, um so, wenn man die Röhre quer auf die Elektroden der Maschine legt, beide Belege mit denselben in Berührung zu setzen.

Als ich diese Flasche ihrer Bestimmung gemäß verwandte, bemerkte ich, sobald es finster war, daß jedesmal, wenn sie sich zwischen den Elektroden in Funken entlud, in dem verschlossenen Theil der Röhre ein helles Licht erschien, welches von den Belegen ausging.

Dieselbe Erscheinung gewahrte ich bald hernach an der *doppelten Röhrenflasche*, die ich statt der einfachen einführte. Alle vier Belege derselben, welche paarweise einander gegenüberstehen, und von denen die inneren durch einen Stanniolstreif verbunden sind, wurden bei Entladung der Flasche an ihren Rändern leuchtend.

Auch die *evacuirte Doppelflasche*, bei welcher keine Belege einander gegenüberstehen, da die eingeschlossene, stark verdünnte Luft die Stelle der inneren Belege und deren Verbindung vertritt, liefs an ihren beiden äusseren Belegen das Lichtphänomen zwar weniger deutlich, aber doch unverkennbar wahrnehmen. Nur das Licht, welches bekanntlich bei jeder Entladung das ganze Innere dieser Röhre erfüllt, störte die Beobachtung des an den Belegen auftretenden.

Ich untersuchte nun Flaschen von der gewöhnlichen Form, die ich im Finstern an der Maschine lud und entlud, nachdem ich die Pole mit einer Trommel von Horngummi umgeben hatte, um nicht durch die Helligkeit der Entladungsfunken geblendet zu werden.

Alle ohne Ausnahme zeigten die leuchtende Rand-Erscheinung, sowohl an dem inneren, als an dem äusseren Belege. Ebenso verhielten sich belegte Tafeln, sie mochten aus Glas oder Horngummi bestehen, mochten auf ihren unbelegten Rändern gefirnist seyn oder nicht.

Diese Erscheinung ist meines Wissens in neuerer Zeit nicht besprochen worden; allein Prof. Riefs, dem ich dieselbe vor ungefähr einem Jahre zeigte, machte mich kurz

hernach mit einer auf sie hindeutenden älteren Angabe bekannt. Dieselbe findet sich in Saxtorph's Elektricitätslehre, übersetzt von B. Fangel, (Kopenhagen 1803) Bd. I, S. 343, und lautet folgendermaassen:

»Entladet man ein recht voll geladenes Glas im Dunkeln, so findet man am unbelegten Theile des Glases eine Menge Lichtströme, die sich vom Rande desselben in die Belegung herab auszugiefsen scheinen. Diese Leuchtung rührt von einem Theile Elektricität her, der im unbelegten Rande des Glases vertheilt ist, und sich bei der Entladung wieder mit der *entgegengesetzten* Elektricität in der zunächst liegenden Belegung sättigt. Um diese Ströme recht deutlich zu sehen, muß man das Glas, ehe die Entladung vorgenommen wird, in einiger Zeit ziemlich voll geladen halten, indem man ihr (ihm?) stets so viel Elektricität mittheilt, als sie (es?) in die Luft ausströmen kann.«

Es leidet wohl wenig Zweifel, dafs hier von demselben Phänomen die Rede ist, welches mich beschäftigt hatte; allein dennoch habe ich geglaubt, mich nicht dadurch bestimmen zu lassen, von der Veröffentlichung meiner Versuche Abstand zu nehmen.

Denn erstlich hat Saxtorph, wie ich sogleich zeigen werde, das Phänomen nur unvollständig gekannt, und zweitens kommt auch seine Erklärung, wenn ich sie recht verstehe, nicht mit der Wirklichkeit überein.

Es ist durchaus nicht nöthig, dafs das Glas, wie S. sich ausdrückt, recht voll geladen sey, oder vor der Entladung längere Zeit voll geladen gestanden haben müsse. Ich habe das Phänomen bei den allerschwächsten Ladungen, bei Schlagweiten von kaum einer halben Linie, deutlich wahrgenommen, obgleich die Lichtfransen, welche den Rand der Belegung umsäumten, fast auf Lichtpunkte zusammengeschrumpft waren. Ich habe dies auch nicht blofs einmal gesehen, sondern in ununterbrochener Folge, wohl 20 bis 30 Mal in der Minute, so lange als ich den Proceß der Ladung und Entladung unterhielt. Aber freilich ist dies Alles nur bei Anwendung einer Holtz'schen Maschine zu beob-

achten, besonders wenn man sich gegen das blendende Licht der Entladungsfunken hinreichend in Schutz gestellt hat.

Bei starken Ladungen, bei welchen die Lichtfransen nicht mehr einfache Linien darstellen, sondern sich abwärts von der Belegung gabelförmig verästeln und eine Länge von mehr als einen Zoll erreichen, ist gänzliche Dunkelheit nicht mehr unumgänglich. Man sieht einzelne Fransen selbst bei vollem Tageslicht. Doch erscheint auch dann das Phänomen im Dunklen viel ausgebildeter.

Es ist nicht bloß der Rand der Belegung, welche diese Licht-Erscheinung zeigt. Jede schadhafte Stelle mitten in dem Belege, durch welche die Glasfläche der Flasche entblößt ist, wird ebenfalls bei der Entladung leuchtend.

Nicht alle Flaschen zeigen das Phänomen in gleichem Grade. Es schien mir, als zeigte es sich bei dünnwandigen Flaschen besser, als bei dickwandigen; doch fehlt es auch bei letzteren durchaus nicht.

Ob der unbelegte Theil der Flasche gefirnist ist oder nicht, macht keinen großen Unterschied, sobald nur die nackte Glasfläche gehörig rein ist. Doch will ich zugeben, daß sich auf einem Firnis oder Lack, der ein sehr guter Isolator ist, das Phänomen weniger ausbildet als auf Glas. Es ist mir dies nach dem Verhalten einer Tafel aus Horn gummi, gegenüber einer aus Glas, nicht unwahrscheinlich.

Von viel größerer Bedeutung ist aber andererseits die relative Ausdehnung und Lage der beiden Belege. Wenn, wie gewöhnlich, die beiden Belege der Flasche gleich hoch hinaufreichen, so zeigt sich auch an beiden, an dem inneren, wie an dem äußeren, das Phänomen in gleichem Maasse.

Ueberragt aber der eine Beleg den andern um ein Gewisses, z. B. um einige Linien, so erscheinen an ihm keine Lichtfransen bei der Entladung. Dafür zeigen sie sich nun aber desto ausgebildeter an dem andern Beleg, der zurücksteht.

Um sich von diesem Verhalten zu überzeugen, braucht man nur einen der Belege mit einem Vorsprung von Stan-

niol zu bekleben. Man wird finden, dafs derselbe bei der Entladung dunkel bleibt.

Hieraus erklärt sich, wie es Flaschen geben kann, die anscheinend keine Spur von dem Lichtphänomen zeigen. Es sind solche, bei denen der äufsere Beleg den inneren beträchtlich überragt. Das Phänomen ist dann ganz auf das Innere der Flasche beschränkt, in welches man aber für gewöhnlich nicht hineinsehen kann.

Die Franklin'sche Tafel giebt zu ähnlichen Beobachtungen Anlaß. Jedoch ist sie zum näheren Studium der Erscheinung viel geeigneter als die Flasche, bei welcher die Vorgänge nicht so übersichtlich sind, und auch die Elemente des Apparats nicht so leicht verändert werden können.

Ich habe mehrere solcher Tafeln durch bloßes Aufeinanderlegen von Blechscheiben und Glasplatten gebildet, und sie zur vorliegenden Untersuchung sehr brauchbar gefunden.

Besonders interessant und lehrreich sind die Versuche mit ihnen, wenn man die Scheiben oder Belege von ungleicher Gröfse oder von excentrischer Lage wählt.

Ich legte eine quadratische Glasplatte von 13 Zoll Seite und 0,5 Lin. Dicke auf eine runde Blechscheibe von 10 Zoll Durchmesser und bedeckte sie concentrisch mit einer kleineren Scheibe von 4 Zoll Durchmesser, so dafs von der Platte ein Ring von 3 Zoll Breite nur einseitig belegt war.

Mit der Maschine verbunden und durch deren Elektroden auf bekannte Weise entladen, gewährte diese Tafel im Dunklen einen wirklich prachtvollen Anblick. Gleich einer feurigen Sonne bedeckte sich bei jeder Entladung, sobald nur die Elektroden hinreichend auseinander gezogen waren, der einseitig belegte Ring der Tafel mit hellen Strahlen, die anscheinend vom Rand der kleinen Scheibe ausgingen und sich zuspitzend wohl eine Länge von 2 Zoll und darüber erreichten.

Noch belehrender wird der Versuch, wenn man die Glastafel mit gleich grofsen, aber excentrisch gestellten Belegen versieht. Ich nahm dazu zwei Blechscheiben von 4 Zoll Durchmesser, die ich so legte, dafs sie etwa einen

halben Zoll übereinander griffen, ihre Mittelpunkte also ungefähr $3\frac{1}{2}$ Zoll auseinander lagen. Man kann sie sogar noch weiter von einander entfernen.

Wenn man nun dieses System auf bekannte Weise mit der Maschine verbindet, so sieht man bei jeder Entladung von hinreichender Schlagweite die Tafel sich mit langen und hellen Lichtstreifen bekleiden, jedoch nur auf denjenigen Theilen derselben, welche einseitig belegt sind. Jede Scheibe ist also an ihrem Rande nur dort von Lichtstreifen umgeben, wo sie die andere Scheibe übergreift. Man hat solcherge-
stalt zwei Systeme von Lichtstreifen zu beiden Seiten der Glastafel, unten und oben, und kann bemerken, daß die auf der positiven Seite etwas länger sind als die auf der negativen, sonst ihnen ähnlich.

Zum guten Gelingen dieser Versuche ist erforderlich, daß die Glastafel rein sey, daß man sie z. B. vorher mit Alkohol abgewaschen und darauf recht getrocknet habe. Geschieht das nicht, so fahren schon während der Ladung große gezüngelte Lichtstreifen unregelmäßig aus den Belegen, und andererseits ist auch das Phänomen bei der Entladung weniger gut und symmetrisch ausgebildet.

Ich habe bei obigen Versuchen den einseitig belegten Theil der Glastafel vor der Entladung, während sie stark geladen war, elektroskopisch untersucht, sowohl mit der Probescheibe als auch mit einem an isolirender Handhabe befestigten Metallkugeln, welches sich meist noch zweckmäßiger erwies.

Immer fand ich auf dieser Glasfläche dieselbe Elektricität, welche die benachbarte Metallscheibe besaß, also die entgegengesetzte von der, welche der auf der andern Seite des Glases befindlichen Scheibe mitgetheilt war.

Diese Thatsache scheint mir eine genügende Erklärung von dem ganzen Phänomen zu liefern.

Gesetzt nämlich die *untere* Scheibe sey positiv elektrisirt worden, so wird sie auf dem über ihr liegenden, unbelegten Theil der oberen Glasfläche durch Vertheilung positive Elektricität frei machen, und dieß wird zu Folge haben,

dafs die negative Elektricität der *oberen* Metallscheibe während der Ladung unsichtbarerweise hauptsächlich nach diesem Theile hin ausströmt, daselbst die positive Elektricität sättigt und selbst übersättigt. Für den unbelegten Theil der Glasfläche *unter* der negativen Scheibe gilt Aehnliches, nur Umgekehrtes.

Wird nun das System entladen, werden demgemäfs die Metallscheiben plötzlich ihrer Elektricität beraubt, so ziehen sie die auf der benachbarten Glasfläche ausgebreitete Elektricitäten rasch wieder an sich, um auch sie in dem Entladungsbogen zur Ausgleichung zu bringen, und da dieses Einstürmen sehr rasch geschieht, findet es unter Licht-Entwicklung statt.

Wo die eine Scheibe die andere beträchtlich überragt, kann dieser Procefs nicht eintreten, weil daselbst die eben bezeichnete Ursache zum Ausströmen der Elektricität aus den Scheiben während der Ladung fehlt; folglich bleiben daselbst die Ränder während der Entladung dunkel.

Liegen die Scheiben nicht excentrisch, und sind sie gleich grofs, so dafs ihre Ränder wie gewöhnlich bei den Belegungen der Leydener Flasche einander gegenüberstehen, so findet das in Rede stehende Phänomen zwar in geringerem Grade, aber doch ebenfalls statt; allein dies hat seinen Grund darin, dafs die Belege ihren influencirenden Einfluss auch seitwärts durch das Glas hin bis zu einer gewissen Entfernung ausdehnen, desto weiter natürlich, je stärker die Ladung war.

Wenn ich bei dieser Erklärung insofern der Ansicht von Saxtorph beitrete, als auch ich annehme, dafs bei der Entladung ein Einstürmen von Elektricität in die Belege stattfindet — obgleich ich lange Zeit entgegengesetzter Meinung war, da der Anblick des Phänomens wirklich täuschend für ein Ausströmen spricht — so mufs ich doch bestreiten, dafs auf den Belegen und neben ihnen auf der Glasfläche *entgegengesetzte* Elektricitäten vorhanden seyen, die sich im Acte der Entladung mit einander vereinigen, und dadurch zu der Licht-Erscheinung Anlaß geben. Denn warum sollten diese ent-

gegengesetzten Elektricitäten, wären sie wirklich nebeneinander auf dem Glase vorhanden, sich gerade im Acte der Entladung vereinigen. Es ist kein Grund dazu da, und es widerspricht auch der Erfahrung, denn wie schon gesagt, habe ich auf und neben den Belegen stets *einerlei* Elektricität angetroffen.

Diefs bestätigt sich ferner an Stanniolstücken, die man neben den Belegen, etwa $\frac{1}{2}$ oder ganzen Zoll von ihnen entfernt, auf die Glasfläche legt; sie zeigen gleiche Elektricität wie die Belege. Liegen sie ihnen etwas nahe, so sieht man schon bei Tage die während der Entladung zu den Belegen zurückkehrende Elektricität in hellen Funken überspringen.

Umgiebt man einen kreisrunden Beleg in geringer Entfernung mit einem Ring von Stanniol, so hat man eine symmetrische Verstärkung des Phänomens der scheinbaren Ausströmung bei der *Entladung*. Andererseits läßt sich die wirkliche Ausströmung, welche unsichtbarerweise während der *Ladung* stattfindet, *fühlbar* machen, wenn man das neben dem Beleg auf die Glasfläche gelegte Stanniolblatt so groß nimmt, dafs es über diese hinausragt. Die vorgehaltene Hand empfindet dann den sogenannten elektrischen Wind sehr deutlich.

Derselbe Vorgang der am Rande der Belege stattfindet, wenn man diese die Glasfläche berühren läßt, tritt auch zwischen den Belegen ein, wenn man denselben einigen Abstand von dem Glase giebt.

Trennt man die Blechscheiben, oder auch nur einer derselben, durch zwischen gelegte Stückchen irgend einer isolirenden Substanz um etwa eine halbe Linie von dem Glase, so sieht man im Dunklen während der *Ladung* unzählich viele Fünkchen unter lautem Geknister von der Scheibe zu dem Glase überspringen; und bei der *Entladung* erfüllt sich der Zwischenraum plötzlich mit einem hellen Blitz, dessen Geräusch sich dem des Funkens im Entladungsbogen beimischt, und im Ton desto tiefer ausfällt, je größer, bis zu einer gewissen Gränze, der Abstand genommen ist.

Hier hat man also einen successiven Uebergang der Elektrizität von der Scheibe zum Glase, und dann einen plötzlichen Rückgang derselben von dem Glase zur Scheibe.

Alle Elektrizität geht dabei freilich nicht zum Glase heraus; vielmehr bleibt ein ansehnlicher Theil darin zurück, welcher bewirkt, daß die *entladene* Tafel einen *geladenen* Elektrophor darstellt, aus welchem sich auf die bekannte Weise Funken in unbestimmter Anzahl ziehen lassen.

Selbst zwischen zwei Glasplatten, die man isolirt um etwa eine Linie von einander entfernt und an den Außenseiten mit Belegen versehen hat, findet noch derselbe Hin- und Hergang der Elektrizität beim Laden und Entladen statt.

Nach allem diesen, glaube ich, kann an der Richtigkeit der aufgestellten Erklärung kein gegründeter Zweifel obwalten.

Das Phänomen ist übrigens noch einiger Abänderungen fähig, die, obwohl im Ganzen nur Bestätigungen des Gesagten darbietend, doch bemerkenswerth sind.

So kann man es in verdünnter Luft darstellen und andrerseits auch auf der Oberfläche von Flüssigkeiten hervorbringen.

In mäßig verdünnter Luft, etwa unter einem Quecksilber-Druck von 8 bis 9 Zoll, weicht das Phänomen nicht merklich von dem in freier Luft ab. Treibt man aber die Verdünnung weiter, bis zu einem halben Zoll ungefähr, so nimmt es eine etwas andere Gestalt an.

Zieht man die Elektroden der Maschine auch nur einige Linien auseinander, so ladet sich die Flasche gar nicht mehr andauernd; vielmehr geht die Ladung continuirlich in hellen Lichtstreifen, die fortwährend herumtanzen, von einem Beleg über den Rand des Glases zum andern, wobei sie an ihrem negativen Ende blau gefärbt sind.

Um Funken, also stoßweise Entladungen zu bekommen, muß man die Elektroden wenigstens bis auf eine halbe Linie zusammenschieben. Dann erscheint auch wieder das Lichtphänomen an den Rändern der Belege. Es besteht

aber jetzt nicht mehr aus compacten Lichtstreifen, sondern aus einem matten, lockeren, wohl 5 bis 6 Linien breiten Lichtschimmer, der, bei der grossen Schnelligkeit der Entladung, eine fast constante Hülle bildet, und sich nicht allein über die gefirniste Glasfläche, sondern auch über die Belege ausdehnt. Ueberdies bemerkt man auf dem negativen Beleg, dicht über seinem Rand, eine scharf begränzte dunkle Zone von ungefähr einer halben Linie Breite.

In einer verwickelteren, aber für das Auge gefälligeren Form, erhält man diese Erscheinung, wenn man die in stark (bis 1 oder 2 Linien Quecksilberdruck) verdünnte Luft gebrachte Flasche einschaltet in den Entladungsbogen einer in freier Luft stehenden Flasche oder Batterie. Bei jeder Entladung dieser letzteren ergießt sich dann die Elektrizität in Gestalt eines milden, blauen Lichtes über den unbelegten Theil der eingeschlossenen Flaschen, so daß diese das Ansehen hat, wie wäre sie aus blauem Glase geblasen. Am schönsten und regelmässigsten ist dieses Schauspiel bei einer kleinen Schlagweite, etwa von 3 Linien, bei welcher es auch, weil dann die Entladungen rasch auf einander folgen, beinahe Stetigkeit erlangt.

Es ist etwas verschieden an beiden Seiten der Flasche, was man am besten gewahrt, wenn man die Aufsenseite derselben abwechselnd positiv und negativ macht. Ist sie positiv, so zeigen sich am Rande des Beleges kurze, helle Lichtfransen, und über ihnen, einige Linien hoch, ist das Glas weniger blau als weiter hinauf. Hat man dagegen die Aufsenseite negativ gemacht, so fehlen die Lichtfransen, aber dafür ist der Rand des Beleges von der erwähnten schmalen dunklen Zone eingefasst. Zugleich ist auch das blaue Licht viel mehr entwickelt als auf der positiven Seite; es umhüllt nicht nur den unbelegten Theil der Flasche, sondern auch den grössten Theil des Beleges, von dessen Rande hinab wohl 3 Zoll tief, sich dann ins Unbestimmte verlierend. Leicht wäre es, die ganze Flasche leuchtend zu machen¹⁾.

1) Man kann den Versuch mit der in stark verdünnter Luft stehenden Poggendorff's Annal. Bd. CXXXIII.

In diesem Phänomen wiederholt sich offenbar dasjenige, welches sich zeigt, wenn man durch das elektrische Ei einen Strom leitet, der außerhalb des Eies die freie Luft in Funken durchbricht, also stoßweise wirkt. Auch dabei schießt die positive Elektricität weit über den dunklen Raum und das Licht der negativen Elektrode hinweg, sie beide förmlich einhüllend.

Zur Hervorbringung des Phänomens auf Flüssigkeiten, die natürlich keine oder keine guten Leiter seyn dürfen, verfuhr ich folgendermaassen.

Ich nahm ein cylindrisches Gefäß aus dünnem Glase von 6 Zoll Durchmesser und 3 Zoll Höhe, und beklebte es äußerlich sowohl am Boden als auch bis zu einigen Linien Höhe an der Seitenwand mit Stanniol. In dieses Gefäß goß ich destillirtes Wasser oder Alkohol bis zu verschiedenen Höhen, und tauchte in die Mitte desselben einen Kupferstab, dem zuweilen noch am Ende eine kleine Kupferscheibe horizontal angefügt war. Stab und Gefäßboden wurden, wie gewöhnlich, mit der Maschine verbunden.

Hiermit ergab sich nun, daß das Lichtphänomen nur dann auf der Oberfläche der Flüssigkeit zum Vorschein kam, wenn der Stab dieselbe nur so eben berührte, oder auch einen kleinen Abstand von ihr hatte, so daß während der Ladung Fünkchen auf sie herabströmten. Tauchte er dagegen tief ein, wohl gar bis zum Boden, so blieb die Oberfläche der Flüssigkeit dunkel und es erschien dafür am Rande der Stanniolbelegung ein Kranz von Lichtfasern.

Flasche in dreifacher Weise anstellen, indem man entweder den Strom der Maschine geradezu hindurchleitet, oder ihn vor den Eintritt in das Vacuum Funken in freier Luft geben läßt, oder, wie eben beschrieben, noch eine äußere Flasche oder Batterie zu Hülfe zieht. In den beiden ersten Fällen entladet sich die eingeschlossene Flasche in herumtanzenden bläulichen Lichtstreifen, die im zweiten Falle weniger schön als im ersten sind und von freier Elektricität begleitet werden, so daß, wenn man die Hand an die Glocke legt, diese sich daselbst mit einem weißlichen Lichtnebel erfüllt. Im dritten Fall endlich erhält man die beschriebene Erscheinung. Mit einem kräftigen Inductionsstrom habe ich nur den ersten Fall verwirklichen können

Manchmal zeigt sich die letztere Erscheinung auch wenn der Stab die Flüssigkeit bloß berührte, sobald die Ladung schwach war, wogegen eine starke Ladung das Licht auf der flüssigen Oberfläche hervorrief. Zuweilen war dieß letztere selbst bei schwachen Ladungen der Fall, aber nur bei den ersten zwei oder drei Entladungen; dann blieb das oberflächliche Leuchten auf, und um es wieder hervorzurufen, mußte die Ladung verstärkt, d. h. die Schlagweite der Entladung vergrößert werden.

Wahrscheinlich entspringen diese Verschiedenheiten daraus, daß die Elektrizität bei schwachen Ladungen meistens durch die Flüssigkeit geht, bei starken Ladungen aber auf deren Oberfläche entlang.¹⁾

Das Lichtphänomen ist auf der Oberfläche von Flüssig-

- 1) Daß eine elektrische Entladung, je nach ihrer Intensität, einen verschiedenen Weg einzuschlagen vermag, wenn ihr deren mehrere dargeboten sind, habe ich unter anderen Umständen schon vor längerer Zeit beobachtet.

Ich hatte zwei Leydener Flaschen mit ihren Knöpfen an die Elektroden der Maschine gebracht und mit ihren Böden auf zwei Blechstreifen gesetzt, die um einige Linien von einander lagen. War nur die Unterlage dieses Systems eine gut isolirende, z. B. Glas oder Horn gummi, so erhielt ich zwischen den einander gegenüberliegenden Rändern der Bleche, wenn ich die Maschine in Gang setzte, abwechselnd zwei discontinuirliche Ströme, zwar von gleicher Quantität, aber von sehr ungleicher Dauer und Intensität, einen längeren und darum schwächeren Ladungsstrom in mikroskopischen Fünkchen, und einen kürzeren und darum stärkeren Entladungsstrom oder Rückschlag in compacten Funken, die gleichzeitig mit den Funken zwischen den Elektroden überschlügen. Stand aber das System auf einem schlechten Leiter, auf Holz z. B., so war der Ladungsstrom für das Auge verschwunden. Der Entladungsstrom dagegen ging nach wie vor, scheinbar ungeschwächt, in Funken zwischen den Blechen über.

Hier war also die schwächere Entladung durch das Holz gegangen, die stärkere aber nicht oder nur zum kleinsten Theil. Ich möchte daraus schließen, daß die Leitungsfähigkeit der Körper überhaupt bei großer Intensität der elektrischen Ströme von deren Intensität abhängt, mit Steigerung derselben abnimmt, und vielleicht zuletzt ganz aufhört. Das Verbiegen und Zerstäuben von Metalldrähten durch heftige elektrische Explosionen möchte diese Hypothese auch nicht ganz unwahrscheinlich machen.

keiten jedoch nie so regelmässig wie auf starren Substanzen. Es besteht fast immer aus einem unregelmässigen Stern, dessen Strahlen sich verästeln und zum Theil bis zum Rande des Gefässes fortschiefsen.

Mit der Dicke der Flüssigkeitsschicht nimmt es ab; doch zeigt es sich noch sehr gut, obgleich etwas modificirt, wenn diese Dicke, d. h. der Abstand der flüssigen Oberfläche von der Stanniolbelegung am Boden des Gefässes, zwei Zoll und mehr beträgt.

Schliesslich muss ich noch erwähnen, dass das in Rede stehende Lichtphänomen keineswegs auf die *Entladung* allein beschränkt ist, sondern dass es sich ebenso auch bei der *Ladung* zeigt, sobald dieselbe nur *plötzlich* geschieht.

Eine solche plötzliche Ladung bewerkstelligt man, wenn man eine geladene Flasche oder Batterie mit einer ungeladenen Flasche oder Tafel verbindet. Die auf ersterer angehäuften Elektricitäten ergiessen sich dann momentan auf die ungeladenen Flächen und laden sie.¹⁾ Das Lichtphänomen dabei ist ganz dem früheren ähnlich, obwohl hier sicher ein *Ausströmen* der Elektricität aus den geladenen Belegen eingeräumt werden muss. Uebrigens sind grosse Mittel erforderlich, um es so intensiv zu machen, wie das bei der Entladung.

- 1) Beiläufig sey hier eines instructiven Versuchs erwähnt, der besonders für Vorlesungen geeignet seyn möchte. Auf eine geladene Franklin'sche Tafel legt man eine ungeladene von eben der Grösse und entladet das System. Man bekommt natürlich einen Funken. Nun hebt man die obere Tafel ab, wendet sie um, und legt sie wieder auf die untere. Jetzt kann man das System abermals entladen, und erhält dabei einen zweiten Funken, der dem ersten so gut wie gleich ist, zum augenfälligen Beweise, dass durch diesen ersteren keine Elektricität vernichtet ward.

VIII. *Ueber negative Fluorescenz;* von C. Bohn.

Giebt es Fluorescenzerscheinungen, bei denen das erregte Licht grössere Brechbarkeit hat, als das erregende, — mit andern Worten: ist das von Stokes ausgesprochene Gesetz, bei der Fluorescenz werde die Brechbarkeit der Strahlen *stets* vermindert, ungültig, — oder mit noch andern Worten: giebt es eine negative Fluorescenz? Diese Frage habe ich in einer kleinen Abhandlung (diese Annalen Bd. CXXX, S. 367) zu beantworten versucht. Ich habe ausführlich nachgewiesen, daß das Leuchten des Flußspathes, welches durch dunkle Wärmestrahlen veranlaßt wird, nicht als solche negative Fluorescenz gelten könne und habe kürzer ausgesprochen, auch die von den Hrn. Akin und Tyndall beschriebenen Erscheinungen seyen nur mit Unrecht für negative Fluorescenz ausgegeben worden, sie seyen nicht als Widersprüche gegen das Stokes'sche Gesetz anzusehen. Hr. Akin hat sich hierdurch zu Gegenbemerkungen veranlaßt gesehen, welche in diesen Annalen Bd. CXXXI, S. 554 erschienen sind.

Soll unser Meinungsunterschied der Erörterung werth und nicht etwa ein unnützer Wortstreit seyn, so kann es sich dabei nur darum handeln, ob Erscheinungen nachgewiesen sind, die sich von den bekannten, Fluorescenz genannten, nur durch die Richtung der Brechbarkeitsänderung unterscheiden, sonst aber mit der Fluorescenz alle übrigen Merkmale gemein haben, oder ob solche Erscheinungen bis jetzt noch nicht aufgefunden sind. Daß ich nur von solchen gesprochen habe, erhellt mit genügender Deutlichkeit daraus, daß ich in wenigen, aufeinanderfolgenden Zeilen meiner Abhandlung (S. 369 unten, 370 oben) die nachstehend durch den Druck besonders hervorgehobenen näheren Bezeichnungen: *unmittelbare Brechbarkeitserhöhung, directe Strahlenumwandlung, negative Fluorescenz im Sinne der*

Emsmann'schen Bezeichnung, gebraucht habe, daß ich wiederholt vom Stokes'schen Gesetze (welches sich eben auf Fluorescenz bezieht) und von den vermeintlichen Ausnahmen von demselben gesprochen habe. Es ist ersichtlich, daß auch Hr. Akin solche *eigentliche* Fluorescenzerscheinungen im Sinne gehabt hatte, denn er will (*Report of the british association for the advancement of science for 1863, p. 95*) seine Versuche *render completely similar to those of fluorescence* (S. 96 heißt es *closest similarity*), er sucht (*Report p. 100*) *the converse phenomena of fluorescence*, er glaubt (*Rep. 95*) die Aussendung der stärker brechbaren Strahlen geschähe *in the same way* als die der weniger brechbaren Strahlen bei der Fluorescenz, er sucht nach Ausnahmen von dem Stokes'schen Gesetze, er will neuerdings (Pogg. Ann. Bd. CXXXI, S. 560) die fraglichen Glüherscheinungen nicht als negative Fluorescenz bezeichnet haben, »insofern nämlich, als man hinter diesem Ausdrucke leicht ein Phänomen vermuthen könnte, das jenem der Fluorescenz *in jeder Hinsicht* entgegengesetzt ist.¹⁾ Nun sagt aber Hr. Akin in den Schlufsworten seiner Gegenbemerkungen, auf derselben Seite, auf welcher der eben citirte Ausspruch steht: »Insofern man unter *Fluorescenz* einfach ein Phänomen verstehen will, in welchem die Absorption von Strahlen einer gewissen Gattung Anlaß giebt, auf rein physikalischem Wege, zu einer Emission von Strahlen von geringerer Wellenlänge, und weiter Nichts: so glaubte ich darauf Anspruch erheben zu können, das *Negative* und Umgekehrte jener Erscheinung

- 1) Diese Befürchtung wird, meines Erachtens, Niemand theilen. Niemanden fällt es ein unter negativer Zahl die Verneinung des Begriffes Zahl zu denken, negative Elektrizität mit Nichtelektrizität, negativen Magnetismus mit Nichtmagnetismus gleich zu setzen. Gerade, damit etwas negative Elektrizität genannt werden könne, muß es eben Elektrizität seyn, um vom negativen Magnetismus sprechen zu können, muß man an Magnetismus denken und ebenso muß das, was als negative Fluorescenz bezeichnet wird, vor allem überhaupt Fluorescenz seyn. »Negativ« und »positiv« sind nur nähere Bezeichnungen des Hauptbegriffes, — — doch es ist wohl nicht nöthig diese sprachliche und logische Frage ausführlicher zu erörtern.

ausständig gemacht zu haben: und muß ich darum auch insoweit der Behauptung des Hrn. Bohn, ... nur ernstlich entgegentreten.« — Hiermit faßt mein Herr Gegner den Begriff der Fluorescenz ganz anders als ich, anders als derselbe, meines Wissens, bisher von den Physikern aufgefaßt wurde, anders als ihn *anscheinend* bis dahin Hr. Akin selbst verstanden. Diese Definition erweitert den Begriff beträchtlich, sie dehnt die Bezeichnung Fluorescenz aus auf jede Emission von Strahlen, die durch Absorption von Strahlen *veranlaßt* wird. Dafs ich gegen das Vorhandenseyn solcher Erscheinungen (mit Brechbarkeitsänderungen in beiderlei Sinn) nicht opponirte, ist einleuchtend — habe ich doch selbst ausführlich von Erscheinungen am Flussspathes gesprochen, die darin bestehen, dafs eine Aussendung hochbrechbarer Strahlen durch Strahlen geringer Brechbarkeit *veranlaßt* wird. Auch habe ich nicht dagegen geschrieben, dafs man den hierher gehörigen Erscheinungen einen besonderen Namen, Calcescenz oder Calorescenz geben will, da mir dieß mindestens gleichgiltig scheint, obgleich andere Vorgänge von Strahlenerzeugung, bei Krystallisation, bei chemischen Processen usw. mit demselben Rechte einen besonderen Namen beanspruchen könnten, man sich aber nicht bewogen gefunden hat, ihnen einen solchen zu ertheilen. Der Zweck meiner Abhandlung war nachzuweisen, dafs jenen Erscheinungen, die man als Ausnahmen gegen das Stokes'sche Gesetz angeführt hatte, *wesentliche* Eigenschaften der Fluorescenz fehlen. Den Nachweis habe ich, wenigstens nach Ansicht meines Herrn Gegners, hinsichtlich der von den Hrn. Akin und Tyndall genannten Erscheinungen nicht ausführlich und verständlich genug gegeben und bin ich daher bereit dieß jetzt zu thun, wobei ich freilich von vornherein bemerken muß, dafs das Nachfolgende größtentheils nur eine Paraphrase des von mir in der ersten Abhandlung gesagten ist.

Die Absorption der Strahlen ist als eine Uebertragung der Bewegung des Aethers auf die kleinsten Theile der absorbirenden Körper anzusehen, welche, wie bei der Reso-

nanz, in Schwingungen gerathen, deren Periode von der Körperconstitution abhängig ist. Die schwingenden Körpertheilchen übertragen ihrerseits wieder Bewegungen an den Aether und so entstehen neue Strahlen, die im Allgemeinen anderer Art sind als die ursprünglich erregenden. Nach der Definition des Hrn. Akin wäre dies als Fluorescenz zu bezeichnen und diese käme somit, bei jeder Art von Bestrahlung allen Körpern zu, welche nicht etwa vollkommen diaphan und diatherman sind.

Nun ist freilich die neue Ausstrahlung nicht in allen Fällen nachweisbar. So sind viele Körper bekannt, welche sehr energisch Licht absorbiren ohne dabei oder dadurch zu eigener Ausstrahlung veranlaßt zu werden. Ich erinnere beispielshalber an schwarzes Glas, welches das Licht vollständig absorbirt, aber weder Fluorescenzlicht noch in merkbarem Grade Wärme ausstrahlt (wenn es von reinen Lichtstrahlen bestrahlt wird). In diesen und in ähnlichen Fällen ist entweder anzunehmen die Intensität der ausgesandten Strahlen sey so gering, daß unsere Nachweismittel für dieselben unzureichend sind (wonach also die absorbirte lebendige Kraft grossentheils zu etwas anderem als Strahlen umgesetzt würde), oder anzunehmen die Qualität der Strahlen sey derart, daß sie weder auf unsere Sinne direkt noch auf unsere Meßwerkzeuge Eindruck machen, was einträte, wenn die Wellenlänge über oder unter gewissen Grenzen wäre.

Eine große Zahl von Körpern ist bekannt, welche das Licht nur in mäßigem Grade absorbiren, aber in sehr merklichem Grade wieder ausstrahlen; — das sind die *fluorescirenden* Körper. Daß die Absorption der erregenden Strahlen im Uranglas, in der Chininlösung usw. nicht sehr stark ist, geht am einfachsten daraus hervor, daß die Fluorescenz sich nicht bloß auf die Oberfläche und die der Oberfläche allernächsten Schichten beschränkt, sondern auf bedeutende Tiefe in diese Substanzen hinein wahrgenommen wird. Der ganze Lichtkegel, den man mit Hülfe einer Sammellinse in das Innere der Substanz wirft, erscheint im Fluorescenzlichte.

Es ist nicht unwichtig zu bemerken, daß die Fluorescenz in merklicher Weise auftritt, selbst wenn die Intensität der erregenden Strahlen sehr gering ist. So erglänzt z. B. Uranglas im schwachen Lichte der Abenddämmerung sehr auffallend, was, nebenbei bemerkt, vermuthen läßt, daß das Licht der Dämmerung relativ reich an ultravioletten Strahlen sey.

Die Thatfachen, daß die Fluorescenzerscheinungen eintreten, auch wenn die Absorption der erregenden Strahlen nicht sehr bedeutend ist, daß sie eintreten, auch wenn die Intensität der erregenden Strahlen nur gering ist, will ich als rein quantitative Verhältnisse nicht einmal als wesentliche Kennzeichen der Fluorescenz ansehen.

Die fluorescirenden Körper ändern ihren physikalischen Zustand nicht in bemerkbarer Weise durch das Fluoresciren, während desselben oder gar bedingend vor demselben. Sie behalten dieselbe Temperatur. Und wenn zufällig begleitende Umstände eine Temperaturerhöhung veranlassen, so kann man diese durch irgend ein Abkühlungs-Mittel verhindern, ohne daß dadurch die Deutlichkeit des Phänomens im Geringsten leide. — Damit zusammenhängend ist die Wahrnehmung, daß die Fluorescenz gleich deutlich und intensiv auftritt, wenn der Körper in dickerer Schicht oder in dünnerer angewendet wird.

Die Qualität des Fluorescenzlichtes hängt ab von der Qualität der erregenden Strahlen, aber sie ist durchaus unabhängig von der Quantität der erregenden Strahlen. Uranglas fluorescirt grün im schwächsten Dämmerlichte, so wie im Brennpunkte der Sonnenstrahlen, Lakmuspapier zeigt bei der intensivsten, wie bei der schwächsten Beleuchtung durch wirksame Strahlen, das orangefarbige Fluorescenzlicht, Chinin stets ein blaues, usw.

Die Qualität des Fluorescenzlichtes hängt ferner ab von der Natur des fluorescirenden Körpers.

Während die Absorption des Lichtes nicht immer, sondern eben nur bei den fluorescirenden Körpern eine bemerkbare Neuausstrahlung zur Folge hat, scheint die Ab-

sorption von Wärme in *allen* Fällen Anlaß zur Neuausstrahlung von Wärme, eventuell auch von Licht zu geben. Meist ist diese Ausstrahlung deutlich bemerkbar, aber selbst wenn dies nicht der Fall, so ist auf Grund der zuerst von Prevost ausgesprochenen Idee (über das mobile Gleichgewicht der Temperatur) an ihr Vorhandenseyn zu glauben. Dafs die Strahlen der neuen Emission im Allgemeinen andere Brechbarkeit haben als die veranlassenden, ist nach den oben referirten Vorstellungen des Vorgangs bei der Absorption zu erwarten. Nach Hrn. Akin sind alle solche Erscheinungen Fluorescenz, ich halte sie nicht dafür.

Der entscheidende Unterschied dieser Wärmestrahlungsphänomene gegen die Fluorescenz ist dieser, dafs die Qualität der ausgesendeten Strahlen bei einem und demselben Körper abhängig ist von der *Quantität* der absorbirten. Dafs sie hingegen, — wofern die absorbirten Strahlen nur überhaupt Wärme sind, unabhängig ist von der *Art* der absorbirten Strahlen (von der Wärmefarbe). Bei der Fluorescenz aber findet gerade das Gegentheil statt, Unabhängigkeit von der Quantität, Abhängigkeit von der Qualität.

Die Fluorescenz ist die *nächste* und *unmittelbare* Folge der Absorption der Strahlen. Hingegen ist bei den fraglichen Phänomenen und ähnlichen die erste Folge der Wärmestrahlenabsorption eine Erhöhung der Temperatur. Erst die Folge dieser Temperaturerhöhung, also die *zweite* oder *mittelbare* Folge der Wärmeabsorption ist eine Wärmeausstrahlung. Die Qualität der ausgestrahlten Wärme hängt nach den Forschungen von Draper (*Phil. Mag.* t. XXX, p. 345), von De la Provostaye und Desains (*Compt. rend.* t. XXXVIII, p. 440) und E. Becquerel (*Ann. d. chim.* [3] t. LXVIII) nur von der Temperatur ab. — Das Glühen tritt ein, welcher Art auch die absorbirten Wärmestrahlen gewesen seyn mögen, wenn sie nur in hinreichender Menge absorbirt wurden und ebenso tritt es ein, wenn die Temperaturerhöhung (welche hier Effekt der Wärmeabsorption ist) auf *irgend* welche Weise hervorgebracht

wird.¹⁾ — Da ich einmal zu einer breiten Darstellung entschlossen bin, so mag dann die naheliegende Bemerkung auch noch ausgesprochen werden, daß bei der Fluorescenz nur Strahlen *bestimmter* Art (für die einzelnen Substanzen verschiedene) die Erscheinung hervorrufen können und es kein anderes Mittel giebt, sie zu erzeugen, — daß bei den Glüherscheinungen Wärmestrahlen *jeder* Art, gleichen Erfolg hervorbringen, ja daß die Wärmestrahlung gar keine unerläßliche Bedingung ist für das Zustandekommen der Erscheinung, — es giebt auch andere Mittel das Glühen zu veranlassen.

Daraus, daß die Temperaturerhöhung die nächste Ursache der Strahlenemission ist, folgt dann, daß alle Umstände, welche die Temperaturerhöhung vermindern oder hindern, die Erscheinung des Glühens beeinträchtigen oder ganz unmöglich machen. Ein solcher Umstand ist die Vermehrung der Masse des bestrahlten, absorbirenden Körpers: — ein dünnes Blättchen der adiathermanen Substanz erglüht wohl im Brennpunkte der Wärmestrahlen, nicht aber ein dickes Blech. Ein weiterer solcher Umstand ist die Ableitung der Wärme durch einen guten Leiter. Darum wird auch das dünnste Blättchen nicht erglühen, wenn man die Rückseite mit Wasser befeuchtet hält. (Die Vermehrung der Masse wirkt natürlich auch nur durch Abkühlung). Ein weiterer solcher Umstand ist die Verminderung der Menge der zur Absorption gelangenden Strahlen, — bei wenig intensiver Bestrahlung erglüht das Platinblättchen nicht.

Darum, weil das Glühen erst eine mittelbare Folge der Wärmeabsorption ist, darum, weil die Temperaturerhöhung vorhergehen muß, erfolgt das Glühen auch nicht *augenblicklich*, so wie die Bestrahlung beginnt, — anders als bei der Fluorescenz. Hr. Akin fragt: »womit kann Hr. Bohn seine Behauptung begründen, daß das Glühen, eines dünnen Platin-Plättchens im Focus unsichtbarer wärmender Strahlen erst

1) Diesen einfachen Gedanken habe ich auf S. 388 meiner Abhandlung mit andern Worten ausgedrückt, die Hr. Akin S. 559 seiner Entgegnung citirt und deren Sinn ihm nicht verständlich werden wollte.

merklich später eintritt als die Bestrahlung?« — Meine Antwort liegt im eben Gesagten. Erst muß, durch Ansammeln der absorbirten Wärme, die Temperatur genügend angestiegen seyn, ehe ein Glühen erfolgen kann. Wer aufmerksam die Erscheinung des Glühens eines Drahtes durch elektrischen Strom betrachtet, wird finden, daß nicht augenblicklich mit dem Schließen der Kette das Glühen vorhanden ist. Ist der Draht nicht ganz dünn, so währt es so lange bis das erste Aufleuchten erfolgt, daß man oft versucht ist zu glauben, die leitende Verbindung sey mangelhaft. Man sieht wie das Glühen allmählig zum Maximum der Intensität gelangt, dann nach Unterbrechung des Stromes noch etwas fortdauert, — so lange eben, bis der Draht unter die Glühtemperatur abgekühlt ist. Analog diesem, behaupte ich nicht nur, daß das Platinblättchen nicht sofort bei Beginn der Bestrahlung erglüht, sondern daß es auch nach Beendigung der Bestrahlung noch fortglüht. — Ich könnte mich damit begnügen, diese Antwort auf Hrn. Akin's Frage gegeben zu haben, oder hätte ihm überhaupt den Gegenbeweis zuschieben können; ich will aber noch weiter gehen und ihm nachweisen, daß »Analoges von Andern bemerkt worden ist.« (S. 588). Dieser Andere ist Hr. Tyndall, der mit größter Ausführlichkeit die Erscheinungen beschreibt, die er im Brennpunkt reiner Wärmestrahlen wahrgenommen hat. Zwar sagt der Genannte (*Philos. Transactions t. LXX (1866), p. 13. u. a.*) wiederholt, die Wärme des Brennpunktes sey *instantly* in Licht umgewandelt worden, allein sicherlich ist das nicht im strengen Wortsinn zu verstehen, sondern hyperbolisch und bedeutet nur sehr schnell. Daß diese meine Auffassung richtig ist, geht aus einer Stelle auf derselben Seite 13 der citirten Abhandlung hervor. Dort wird mitgetheilt, daß das unsichtbare Wärmebild der positiven Kohlenspitze der elektrischen Lampe intensiver sey, als das der negativen Spitze, denn das erstgenannte durchbohre *first* das Papier. Wenn aber die Erscheinung (welche mit dem Erglühen des Platins genau dieselbe Ursache, nämlich eine Temperaturerhöhung hat) an einer Stelle frü-

her als an der andern Stelle eintritt, während die Bestrahlung an beiden Stellen gleichzeitig beginnt, so kann sie, mindestens an der zweiten Stelle, nicht augenblicklich der Bestrahlung gefolgt seyn, sondern muß erst »merklich später« eingetreten seyn. Q. E. D.

So ausreichend nach meinem persönlichen Dafürhalten der Unterschied zwischen den Fluorescenzerscheinungen und den vielgenannten Glühphänomenen auch erörtert ist, so will ich doch noch einiges Weitere in dieser Beziehung kurz angeben.

Die Fluorescenz kann man am besten beschreiben (nicht erklären) als eine (unregelmäßige) Reflexion mit gleichzeitiger Brechbarkeitsänderung, — worauf auch die zuerst gebräuchlichen Namen der innern oder der epipolischen Dispersion zielen. Diese Beschreibung läßt sich auf die Glühphänomene nicht übertragen.

Vieles veranlaßt zu glauben, daß die Fluorescenz ein Interferenzphänomen sey, wofür namentlich auch die That- sache spricht, daß das Fluoresciren mit der Bestrahlung beginnt und mit deren Aufhören erlischt.¹⁾ Niemand wird versucht seyn die Glüherscheinungen als Interferenz anzusehen, — wer denkt an Interferenz, wenn ein Platinblech so heiß gemacht worden, daß es leuchtet!

Fluorescenz zeigt sich nur bei ganz bestimmten Substanzen, so daß von mehren, welche keine erheblichen Unterschiede in ihrem sonstigen Verhalten gegen das Licht zeigen, einige fluoresciren und andere nicht. Das Glühen unter den bewußten Bedingungen, findet aber bei allen Körpern

- 1) Ich habe einige Versuche gemacht, um zu sehen, ob die Fluorescenz nach dem Aufhören der Bestrahlung noch kurze Zeit anhält. Ich ließ auf Uranglas und Chininlösung Sonnenlicht, durch eine Linse concentrirt, fallen und bedeckte mir mit einer Hand die Augen, so daß nach längerer Ruhe diese selbst gegen schwache Lichteindrücke sehr empfindlich wurden. Dann verschloß ich gleichzeitig mit der einen Hand die Öffnung im Laden, durch welche das Sonnenlicht in das dunkle Zimmer gelangte und zog mit der anderen Hand die Decke von meinen Augen zurück. Ich habe nie eine Fortdauer der Fluorescenz des Uranglases oder der Chininlösung constatiren können. Vergl. Esselbach, *Rep. Brit. Assoc.* 1862, 2, p. 22.

statt, welche in hinreichender Quantität Wärme absorbiren, möge auch nur durch einen Oberflächenüberzug die Absorption erhöht worden seyn.

Es mag genug seyn und ich will den Inhalt dieser Zeilen dahin zusammenfassen, daß ich die von den Hrn. Akin und Tyndall beschriebenen Glühphänomene *nicht* für Fälle negativer Fluorescenz halte, nicht als Ausnahmen gegen das Stokes'sche Gesetz gelten lasse, — einfach weil diese Erscheinungen gar keine Fluorescenz sind.

Und um nichts an Ausführlichkeit wünschen zu lassen, will ich wiederholen, was ich, im Anschluß an den bestehenden Sprachgebrauch, unter Fluorescenz verstehe:

Wenn Strahlen (Licht oder Wärme) auf passend ausgewählte Körper fallen, und in Folge hiervon sofort, ohne daß eine Temperaturerhöhung oder eine ähnliche physikalische oder eine chemische Aenderung im Zustand der Körper vorherzugehen hat, von diesen Körpern, mögen sie dicke oder dünne Schichten bilden, Strahlen ausgesendet werden, welche andere Brechbarkeit haben, als die erregenden; wenn die Qualität der ausgesandten Strahlen von der Natur der wirksamen Körper und von der Qualität, nicht aber von der Quantität der erregenden Strahlen abhängt, so findet Fluorescenz statt.

Demgemäß sind weder die Glüh- und Verbrennungs-Erscheinungen im Brennpunkte unsichtbarer Wärmestrahlen, noch die in der Wasserstofflamme vor sich gehenden, noch die von Fürst Salm-Horstmar (Pogg. Ann. Bd. CXIII, S. 54) und von Dammer (Pogg. Ann. Bd. CXV, S. 658) angeführten Erscheinungen als Fluorescenz anzusehen. Fluorescenz von Wärme ist meines Wissens bis heute noch nicht angetroffen worden.

Was meine Ansicht über die Wahrscheinlichkeit einer negativen Fluorescenz angeht, so verweise ich auf meine erste Abhandlung.

Aschaffenburg den 22. December 1867.

IX. Zur Geschichte der Fluorescenz; von H. Emsmann.

In den Annalen Bd. CXXXI, S. 658 findet sich als Notiz »Zur Geschichte der Fluorescenz« von Hrn. Theodor Hoh in Bamberg die Angabe, daß schon Goethe einen Fluorescenzversuch mit frischer Rinde von der Rostkastanie gemacht habe. Die ersten Fluorescenzbeobachtungen reichen aber noch weiter zurück und Goethe selbst giebt darüber Ausweis. Derselbe theilt (zur Farbenlehre II. Bd. Tübingen 1810, S. 342) mit, daß Boyle und Pourchot am nephritischen Holze die Erfahrung gemacht haben, daß, wenn man eine Nacht über eine gewisse Portion nephritischen Holzes, mit reinem Brunnenwasser übergossen, stehen läßt und mit diesem Aufgusse sodann ein rundes gläsernes Gefäß anfüllt, dieß Gefäß gelb erscheine, wenn es sich zwischen dem Auge des Beobachters und dem äußeren Lichte befindet; blau hingegen, wenn das Auge zwischen das Licht und die Flasche gebracht wird.

Diese Notiz führt aber noch weiter zurück, nämlich auf *Athanasii Kircheri ars magna lucis et umbrae*, in welcher (edit. Romae MDCXLVI, pag. 77) ein *experimentum de ligno quodam admirabili aquam in omne genus colorum tingente* steht. Das betreffende Holz ist eben das *lignum nephriticum*.¹⁾ Es heißt daselbst:

Hoc lignum, in poculum efformatum, aquam eidem infusam primo in aquam intense coeruleam calore floris Buglossae tingit, et quo diutius in eo steterit, tanto intensiorem colorem acquirit. Hanc igitur aquam, si vitreae sphaerae infunderis, lucique exposueris; ne ullum quidem coerulei coloris vestigium apparebit, sed,

1) Nach Kircher hat das Holz eine weiße Farbe und stammt aus Mexico, woselbst es den Namen *Coatl* und *Tlapaxatl* führen soll. Ueber die Pflanze, von welcher dasselbe kommt, habe ich nichts Sicheres ermitteln können. Früher war das Holz officinel und als Griesholz oder eine Art Sandelholz bekannter.

instar aquae purae putae fontanae, Ampidam claramque aspicientibus se praebebit. Porro si hanc phialam vitream versus locum magis umbrosum direxeris, totus humor gratissimum virorem referet; si adhuc umbrosioribus locis, subrubrum, et sic pro serum objectarum conditione, mirum dictu, colorem mutabit. In tenebris vero, vel in vase opaco posita coeruleum suum colorem resumet. Notavi ego primus, quod sciam, hoc Chamaeleontinae naturae portentum in poculo ex dicto ligno elaboratum.

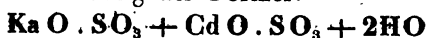
Stettin, im December 1867.

**X. Ueber die Hydrate der Verbindung von schwefelsaurem Kadmiumoxyd mit schwefelsaurem Kali;
von Carl von Hauer.**

Schon Mitscherlich hat nachgewiesen, daß schwefelsaures Kadmiumoxyd mit schwefelsaurem Ammon und Kali ein Doppelsalz bildet, welches 6 Aequivalente Wasser enthält und isomorph ist mit der Reihe schwefelsaurer Doppelverbindungen der Magniumgruppe. Das Kalidoppelsalz ist aber, wie meine späteren Untersuchungen lehrten, nur schwierig zu erhalten und verwittert außerordentlich rasch, eine Eigenschaft, welche die Ammonverbindung nicht zeigt. Ich hatte damals beobachtet, daß neben der angeführten Verbindung noch mancherlei geformte Krystalle gleichzeitig anschiesßen, welche ich zum Theil für schwefelsaures Kali hielt. Eine neuerliche genauere Untersuchung hat nun ergeben, daß die beiden in Rede stehenden Sulphate der Verbindung mit 6 Aequivalenten Wasser in noch zwei schwer krystallisirbaren Hydratzuständen auftreten.

a) Wird eine neutrale Lösung, welche die beiden Sulphate von Kadmiumoxyd und Kali zu gleichen Aequivalen-

ten enthält, in der Hitze verdampft und Erkalten gelassen, so findet man, bei Richtigtreffen des Concentrationspunktes, am Boden des Gefäßes einzelne ziemlich große Krystalle, deren Zusammensetzung der Formel:



entspricht.

			Gefunden
Cd O	64	30,60	30,86
Ka O	47,1	22,52	
2 S O ₃	80	38,26	38,48 37,86
2 H O	18	8,60	8,30
	209,1.	99,98.	

Eine krystallographische Untersuchung, ausgeführt von Dr. Alexander Krenner, ergab folgende Resultate:

Das Salz bildet kleine Täfelchen und schuppenartige Krystalle von *triklinischem* Habitus. Die an demselben vorkommenden Flächen: *o* (001), *m* (110), *n* (1 $\bar{1}$ 0), *a* (100), *b* (010), *d* (011) zeigten folgende Neigungen:

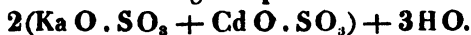
	berechnet	gefunden
<i>om</i> =	79° 54'	79° 54'
<i>on</i> =	94 27	94 27
<i>mn</i> =	101 10	101 10
<i>on</i> =	47 44	47 44
<i>od</i> =	54 27	54 27
<i>db'</i> =	47 11	47 18
<i>dn</i> =	71 29	71 14
<i>dm</i> =	57 6	57 18

Durch Fig. 9, Taf. I ist eine der häufigsten Combinationen dieser Substanz dargestellt, während Fig. 10 Taf. I. die Projection ihrer Flächen zeigt.

Auch dieses Salz verwittert noch, wiewohl langsam, an freier Luft; es verliert hierbei etwas über 2 Proc. Wasser und geht somit genau in die Zusammensetzung des Hydrats über. Die Krystalle lassen sich nicht weiter aufziehen; beim weiteren freiwilligen Verdunsten der Lösung nehmen sie nämlich an Volum nicht zu, sondern es setzen sich Kryställchen der im nachfolgenden beschriebenen Verbindung daran.

b) Wenn man eine neutrale Lösung der Sulphate von Kadmiumoxyd und Kali der freiwilligen Verdunstung überläßt, so setzen sich durchsichtige, ungemein schöne Krystalle mit lebhaft glänzenden Flächen ab, die sich zu bedeutender Größe successive heranziehen lassen und vollkommen luftbeständig sind. (Ich besitze Krystalle dieser Verbindung, welche 1 Zoll lang sind.)

Diese Verbindung ist wasserärmer wie die vorhergehende, und ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:



			Gefunden	
2CdO	128	31,28		
2KaO	94,2	23,02	22,87	
4SO ₃	160	39,10	39,11	
3H ₂ O	27	6,59	6,59	6,64
	<u>409,2.</u>	<u>99,99.</u>		

Die krystallographische Bestimmung von Dr. A. Krenner ergab folgendes:

Das Salz ist *monoklinisch*. An den säulenförmigen Krystallen wurden folgende Formen beobachtet:

$o(100)$, $x(101)$, $y(\bar{1}01)$, $d(011)$, $m(110)$, $p(1\bar{1}2)$, $q(1\bar{1}3)$ mit nachfolgenden Neigungen:

	beobachtet	gefunden
$ox = 52^\circ 30'$		$52^\circ 34'$
oy	76 27	76 31
ym''	50 29	50 50
mm'	92 39	92 39
do	63 3	63 3
dm	45 39	45 39
dp	39 40	39 42
dx	73 52	74 1
dy	83 26	83 31
py	43 41	43 49
pm'	38 17	38 28
po	62 15	62 6
pp'	76 56	76 44
pd	39 40	39 42
pq	13 52	13 41

Die Flächen des aufrechten Prismas m (1 1 0) zeigen eine der Fläche o (1 0 0) parallele Streifung. Fig. 11, Taf I giebt das Bild dieser Krystalle, während Fig. 12 die Projection der an denselben vorkommenden Flächen darstellt.

XI. Zur Theorie der Waage und zwei Miscellen über Schwerpunkt und die Bahn eines schiefgeworfenen Körpers; von Dr. J. Rheinauer,

Professor am Lyceum zu Freiburg i. Br.

Zur Theorie der Waage.

Obschon die Theorie der Waage in ausführlicheren Lehrbüchern der Physik und Mechanik erschöpfend dargestellt ist, so herrscht doch in gewissen und viel verbreiteten Schulbüchern in der Auffassung derselben eine Unklarheit, welche bei Behandlung *exacter* Disciplinen, auch in populärer Darstellung, um so weniger vorkommen sollte, je leichter sie zu vermeiden ist. Folgende viel verbreitete Darstellung dieser Theorie findet sich z. B. in dem »Grundriss der Physik und Meteorologie« von Dr. Joh. Müller, und anderen Schulbüchern, deren Verfasser Hrn. Dr. Müller hier gefolgt zu seyn scheinen.

»Sey ab (Fig. 13, Taf. I) die gerade Linie, welche die Aufhängepunkte der Waagschalen verbindet, deren Gewicht wir uns in den Punkten a und b vereinigt denken; c sey der Aufhängepunkt des Waagebalkens, also der Drehpunkt desselben, s aber der unter c liegende Schwerpunkt des Waagebalkens. Wenn in a und b gleiche Gewichte aufgelegt werden, so bleibt der Waagebalken in horizontaler Lage stehen; denn man kann sich die eine der Lasten *direct* in a , die andere *direct* in b wirkend denken, und somit fällt der gemeinschaftliche Schwerpunkt der beiden Lasten P mit dem Punkte c zusammen, und der gemeinschaftliche

Schwerpunkt aller an c hängenden Massen, d. h. des Waagbalkens und der Lasten P , fällt demnach in einen Punkt zwischen a und s . Dieser gemeinschaftliche Schwerpunkt liegt noch vertical unter dem Aufhängepunkte, das Gleichgewicht ist also nicht gestört.*

»Bringt man auf der einen Seite ein Uebergewicht r an, so fällt der Schwerpunkt der angehängten Lasten (*die wir uns natürlich in den Punkten a und b vereinigt denken müssen*) nicht mehr mit c zusammen, sondern er rückt auf der Linie ab von c nach der Seite des Uebergewichts, etwa nach d hin; der gemeinschaftliche Schwerpunkt des Waagbalkens und der Lasten fällt demnach auf irgend einen Punkt m der Linie ds . Da aber bei horizontaler Stellung des Waagbalkens der gemeinschaftliche Schwerpunkt m nicht mehr vertical unter dem Aufhängepunkte c liegt, so muß sich der ganze Waagbalken um die Axe a so weit drehen, bis diese Bedingung wieder erfüllt ist. Dabei wird sich nothwendig der Arm ca heben, cb aber senken. Der Winkel, welchen der Waagbalken für den Fall des Uebergewichtes mit der Horizontalen macht, heisst Ausschlagswinkel. Er ist gleich dem Winkel $s c m$.«

Diese Auffassung ist aber total falsch, denn sie verstößt gegen zwei Hauptgesetze der Mechanik. Einmal müßte man nach dieser Darstellung schließen, daß der gemeinsame Schwerpunkt um so näher nach d gerückt würde, je schwerer die Waage belastet ist, oder, was dasselbe ist, man müßte sagen, die Waage werde mit der Zunahme der Belastung empfindlicher (was auch wirklich von einem Nachahmer Müller's ausgesprochen wurde.)

Allein diese Folgerung widerspricht sowohl der Erfahrung als auch den Resultaten, welche eine wissenschaftliche Behandlung dieser Theorie liefert. Wir verweisen z. B. auf die schöne Darstellung der Waage von Dr. Wüllner in seinem bekannten »Lehrbuch der Experimentalphysik.«

Zweitens widerspricht die obige Darstellung einem bekannten Satze der analytischen Mechanik, welche also lautet:

»Der Schwerpunkt ist in einem gegebenen Körper ein

ganz fester Punkt, der seine Lage nicht ändert, wenn wir auch den Körper drehen.“

Der Umstand, daß am Unterstützungspunkte der Waage ein Druck ausgeübt wird, welchen dem Gewichte der Waage und ihrer Belastung gleich ist, berechtigt nicht zu dem Schlusse, daß auch *da* der Schwerpunkt seyn müsse, eben so wenig, als man sagen kann, der Schwerpunkt einer Kugel falle mit ihrem Unterstützungspunkte zusammen.

Man denke sich für einen Augenblick die Waagschalen fest mit dem Waagbalken verbunden und drehe die Waage um eine Axe, welche durch die beiden Schwerpunkte der Waagschalen geht, so liegt offenbar der Schwerpunkt des ganzen Systems in einem Punkte, welcher zwischen dem Schwerpunkte des Waagbalkens und der genannten Axe sich befindet.

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich folgende elementare Darstellung der Theorie der Waage, wobei vorausgesetzt wird, daß die beiden Aufhängepunkte *a* und *b* und der Drehpunkt *c* in einer Geraden liegen.

Sey $ac = cb = l$ (Fig. 14, Taf. I) die Länge der Hebelarme, *g* der Schwerpunkt des Waagbalkens, so liegt der Schwerpunkt der Belastung, welche auf beiden Seiten als gleich vorausgesetzt wird, im Mittelpunkte der Geraden *rs* bei *f*, mithin der Schwerpunkt des Ganzen zwischen *f* und *g*. Werde nun auf die eine Waagschale das Uebergewicht *p* gelegt, so rückt der Schwerpunkt der Belastung von *f* etwa nach *k*, folglich der Schwerpunkt des ganzen Systems in einen Punkt zwischen *g* und *k*, etwa nach *m*; in Folge dessen muß die Waage sich drehen, bis der Schwerpunkt *m* unter den Unterstützungspunkt *c* gekommen ist, also um den Winkel $\angle fcm$, der Schwerpunkt des Waagbalkens wird nach *g*₁ gerückt. Die Bedingung für das Gleichgewicht ist nun folgende:

$$P \cdot nc + p \cdot nc = P \cdot mc + g_1 \cdot dc$$

$$P \cdot nc = Pmc$$

daher

$$p = \frac{g_1 \cdot dc}{nc}$$

Die Waage wird also um so empfindlicher seyn, je kleiner p ist, woraus die bekannten Bedingungen für eine gute Waage sich auf sehr einfache Weise ergeben. Auch ist leicht einzusehen, daß der Schwerpunkt m des ganzen Systems um so näher nach f zu liegen kommt, je stärker die Waage belastet wird, daß also die Empfindlichkeit der Waage mit ihrer Belastung abnimmt, von der Reibung ganz abgesehen.

Miscellen.

a) Um Anfängern durch ein Experiment zu zeigen, daß im Schwerpunkt eines Körpers das ganze Gewicht desselben vereinigt gedacht werden muß, kann man sich eines Hebels ab (Taf. I, Fig. 15) von Holz bedienen, welcher gleichförmig gearbeitet ist, so daß sein Schwerpunkt möglichst nahe in den Mittelpunkt c zu liegen kommt.

Kann sich nun der Körper an irgend einem Punkt d um eine horizontale Axe bewegen, so wird ein Gewicht p , am Punkte a befestigt, dem Hebel, dessen Gewicht x im Mittel- oder Schwerpunkte vereinigt gedacht werden muß, das Gleichgewicht halten.

Die Bedingung für dasselbe ist nun nach dem Gesetze des Hebels:

$$x \cdot dc = p \cdot ad$$

$$x = \frac{p \cdot ad}{dc}$$

Die Zahl x muß nun dem Gewichte des ganzen Hebels gleich seyn, was man durch Abwägen des Hebels auf einer guten Waage nachweisen kann.

b) Daß die Bahn eines schief geworfenen Körpers, wenn man den Luftdruck unberücksichtigt läßt, eine Parabel sey, kann man einfach so beweisen:

Sey ad die Geschwindigkeit des geworfenen Körpers und α der Elevationswinkel; man zerlege ad in die beiden Seitenkräfte r und p ; der geworfene Körper wird einen höchsten Punkt c erreichen und ebenso lang zum Fallen

als zum Steigen brauchen (was natürlich schon vorher bewiesen seyn muß), daher ist die Höhe $x = t^2 \cdot \frac{g}{2}$ (1); in der Zeit t wird aber der Körper den horizontalen Weg $y = t \cdot p$ zurücklegen, woraus $t = \frac{y}{p}$ (2); führt man diesen Werth von t in die Gleichung (1) ein, so erhält man;

$$x = \frac{y^2}{p^2} \cdot \frac{g}{2},$$

oder

$$y^2 = \frac{2p^2}{g} \cdot x,$$

was die Gleichung einer Parabel ist.

XII. Ueber Vergoldung des Glases zur Herstellung optischer Spiegel; von W. Wernicke.

Methoden der Glasversilberung für die Herstellung optischer Spiegel sind in den letzten zehn Jahren mehrere angegeben worden, welche in der Praxis für verschiedene Zwecke mit Erfolg benutzt werden. Auch pflegt man jetzt, nach dem Vorschlage Foucault's, um bei Sonnenbeobachtungen die Wirkung der Sonnenstrahlen abzuschwächen, die Objective der Fernröhre mit dünnen durchsichtigen Silberschichten zu belegen, ein Verfahren, welches an mehreren Sternwarten bereits eingeführt ist. Einer längeren Benutzung des Metallspiegels steht aber die Natur des Silbers entgegen, welches an der atmosphärischen Luft in Folge ihres Gehalts an fremden Gasen nach nicht sehr langer Zeit seinen Glanz verliert.

Man hat daher mehrfach versucht, das Silber für die genannten Zwecke durch Gold zu ersetzen, aber die angegebenen Methoden haben sich bei näherer Prüfung als unsicher herausgestellt. Im 140. Bande der Ann. der Chemie und Pharm. hat J. v. Liebig ein Verfahren der Glasver-

goldung angegeben, welches darin besteht, daß eine besonders vorbereitete alkalische Goldlösung durch eine Mischung von Weingeist und Aether reducirt wird. Das Gelingen dieses Verfahrens ist jedoch an nicht ermittelte Bedingungen geknüpft¹⁾ und daher, wie Liebig selbst sagt, im Großen überhaupt nicht zu verwenden.

Mit optischen Versuchen beschäftigt, habe ich vor einiger Zeit ein Verfahren gefunden, welches nie versagt und stets leicht und bequem ausgeführt werden kann. Man bereitet zur Herstellung einer glänzenden und fest haftenden Goldschicht auf Glas drei Lösungen, welche man längere Zeit aufbewahren kann und zum Gebrauche nur in bestimmten Verhältnissen zu mischen hat.

1. Eine Lösung von Goldchlorid in Wasser, welche in 120 CC. 1 Grm. Gold enthält. Man löst hierzu das Gold in möglichst wenig Königswasser, verdampft im Sandbade die überschüssige Säure und verdünnt dann bis auf 120 CC. Es ist hierbei nicht nothwendig, das salzsäurehaltige Goldchlorid bis zur Bildung des Chlorürs zu erhitzen, weil ein ganz geringer Gehalt an Säure für die Bildung eines guten Spiegels nicht von Belang ist. Dagegen muß diese Goldlösung absolut frei von solchen Metallen seyn, welche durch die Reductionsflüssigkeit metallisch ausgeschieden werden, namentlich frei von Silber. Enthält das Goldchlorid Spuren von Chlorsilber, so wird das meiste Gold pulverförmig gefällt und der dünne milchfarbige Spiegel löst sich sehr bald vom Glase ab.

2. Eine Natronlauge vom specifischen Gewicht 1,06. Diese braucht nicht rein zu seyn; ich habe zu meinen Versuchen käufliche, mit gewöhnlichem Kalke kautisch gemachte Soda, welche Chlor und Schwefelsäure enthielt, mit demselben Erfolge, wie chemisch reine Natronlauge, benutzt.

3. Die Reductionsflüssigkeit. Man mischt 50 Grm. englischer Schwefelsäure mit 40 Grm. Alkohol und 35 Grm. Wasser, destillirt nach Zusatz von 50 Grm. feinem Brauneisenpulver im Sandbade bei gelinder Wärme und leitet

1) Vgl. G. Q. N. Pogg. Ann. Bd. 129, S. 57 und Monatsberichte der Berl. Acad.

die Dämpfe in eine mit 50 Grm. kalten Wassers gefüllte Flasche. Man destillirt so lange bis sich das Volumen des vorgeschlagenen Wassers verdoppelt hat. Die erhaltene Flüssigkeit, welche Aldehyd und etwas Essig- und Ameisenäther enthält, versetzt man mit 100 CC. Alkohol und 10 Grm. mittelst Salpetersäure invertirten Rohrzuckers, und ergänzt die Mischung durch Zusatz von destillirtem Wasser auf 500 CC. Die Ueberführung des Zuckers geschieht in der Weise, daß man 10 Grm. gewöhnlichen Rohrzuckers in 70 CC. Wasser löst, die Lösung mit 0,5 Grm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,34 versetzt und eine Viertelstunde lang kocht.

Diese Reductionsflüssigkeit, in gut verkorkten Flaschen aufbewahrt, läßt sich mehrere Monate hindurch mit gleichem Erfolge benutzen.

Um nun einen Plan- oder Hohlspiegel herzustellen, mischt man in einem passenden Glasgefäße einen Theil der Natronlauge mit dem vierfachen Volum der Goldlösung und fügt alsdann $\frac{1}{35}$ bis höchstens $\frac{1}{30}$ des Ganzen von der Reductionsflüssigkeit hinzu. Die Mischung färbt sich schnell grün von ausgeschiedenem Golde; man bringt sie sogleich mit der zu vergoldenden Glasfläche in Berührung, und zwar so, daß sich das Gold von unten nach oben ansetzen kann. Die Schnelligkeit der Vergoldung ist von der Temperatur abhängig. Bei einer mittleren Zimmerwärme von 15° R. beginnt der Spiegel sich nach 30 Minuten zu bilden, nach 1½ Stunde ist er mit prächtig grüner Farbe durchsichtig, und nach 2½ bis 3 Stunden hat er eine solche Dicke erreicht, daß er nur eben mit tief dunkelgrünem Lichte durchscheinend ist. Bei 45° bis 50° R. geht derselbe Proceß schon nach 20 bis 15 Min. vor sich, bei 60° noch schneller; eine höhere Temperatur anzuwenden, ist jedoch unzweckmäßig, weil das Gold alsdann weniger fest am Glase zu haften scheint. Innerhalb der angegebenen Grenzen ist die Güte der Spiegel in Bezug auf Glanz und Haltbarkeit dieselbe; allein es kann zuweilen vorkommen, daß in der Wärme die in der Flüssigkeit stets in geringer Menge ent-

haltene Luft in Bläschen aufsteigt und hierdurch feine Löcher er im Spiegel verursacht, welche zwar nicht im reflectirten, wohl aber im durchgehenden Lichte sichtbar sind; aus diesem Grunde ist es, bei Anwendung von Wärme, zweckmäfsig, die alkalische Goldlösung von dem Zusatz der Reductionsflüssigkeit, bevor man sie mit dem zu vergoldenden Glase in Berührung bringt, bis nahe zum Sieden zu erhitzen. Der auf die eine oder andere Weise erhaltene Spiegel wird mit Wasser sorgfältig abgespült und, auf Fließpapier mit der belegten Fläche nach unten schräg gegen eine Wand gestellt, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet; er zeigt alsdann stets eine vollkommene Politur.

Die Vorbereitung und Reinigung der zu vergoldenden Gläser kann man in gleicher Weise wie bei der Versilberung bewerkstelligen, für welche G. Quincke in seinen optischen Experimental-Untersuchungen ¹⁾ alle geeigneten Vorsichtsmaafsregeln gegeben hat. In den meisten Fällen genügt schon ein einfaches Putzen mit Natronlauge und Alkohol; dahingegen mufs man sich wohl hüten, eine Säure als Putzmittel anzuwenden; in diesem Falle löst sich die Goldschicht später leicht vom Glase los.

Berlin, December 1867.

XIII. Eine andere Form des »schwimmenden Stroms« von de la Rive; von Dr. G. Krebs.

Oberlehrer in Wiesbaden.

Der de la Rive'sche schwimmende Strom besteht bekanntlich aus einem Kork, durch den die zwei Enden eines mehrmals ringförmig gebogenen Kupferdrahts hindurchgehen und an welche, unterhalb des Korks, an das eine eine Zinkplatte,

1) Pogg. Ann. Bd. 129, S. 44 bis 57.

an das andere eine Kupferplatte angelöthet ist. Setzt man den so gestalteten Apparat auf angesäuertes Wasser, so tritt der Uebelstand ein, daß die Wasserstoff- und Sauerstoffblasen sich unten an dem Kork ansetzen und sich allmählig zu einer großen Blase vereinigen, welche den Apparat an der einen Seite hebt, und indem sie plötzlich aufsteigt, ein heftiges Schwanken desselben verursacht; der Apparat ist deshalb auch kaum im Stande eine bestimmte Lage ruhig einzuhalten. Außerdem setzen die zwei Metallplatten der drehenden Bewegung des schwimmenden Stroms einen nicht unbedeutenden Widerstand entgegen.

Um nun diese Uebelstände zu beseitigen, scheint es am besten, statt des Korks ein ausgehöhltes Holzstück zu nehmen, welches die Gestalt eines halben Eies hat; dasselbe ist oben durch einen geraden Deckel verschlossen und gut gefirnist. Die Enden des Drahtes werden durch den Deckel und den unteren spitzen Theil des Eies hindurchgeführt; an das eine Ende nun wird ein etwa 1 bis $1\frac{1}{2}$ Centimeter weiter Kupfercylinder und an das andere ein etwas engerer Zinkcylinder, welcher in dem Kupfercylinder, ohne ihn zu berühren, steckt, angelöthet. Will man den Strom noch verstärken, so steckt man in den Zinkcylinder noch einen Kupfercylinder, welcher mit dem äußeren Kupfercylinder durch kleine Kupferdrähte verbunden wird. Die drei Cylinder hält man durch oben und unten übergelegte Querstäbchen von Holz auseinander.

In dieser Gestalt schwimmt der Apparat auf dem Wasser und dreht sich mit großer Leichtigkeit ohne viel hin- und herzuschwimmen.

XIV. *Messung des Anorthits aus dem Meteorstein von Juvenas; von Victor von Lang.*

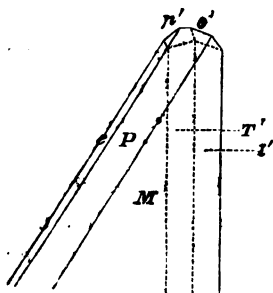
(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Sitzb. d. Wien. Akad. 1867, Nov.)

Unter allen Meteorsteinen ist der zu Juvenas in Frankreich am 15. Juni 1821 gefallene von besonderem Interesse durch die eingehende mineralogische Untersuchung, der ihn G. Rose unternag. Derselbe erkannte auch, daß die Hauptmasse dieses Steines aus zwei Mineralien besteht: aus Augit und aus einem triklinischen Feldspathe, dessen Krystalle zur Messung zu klein seyen und welchen Rose für Labrador hielt. Hiemit stimmt auch die chemische Untersuchung Rammelsberg's, welcher den durch Säuren zersetzbaren und unzersetzbaren Antheil gesondert analysirte. Letzterer zeigte nahezu die Zusammensetzung des Augits, während für den zersetzbaren Antheil die Zusammensetzung des Anorthits gefunden wurde.

Daß der eine Bestandtheil dieses Steines wirklich Anorthit ist, wird nun auch durch die nachfolgenden Messungen bestätigt. Dieselben sind an einem Krystalle angestellt, den ich in einem Hohlraume dieses Steines an einem Exemplare im Besitze des britischen Museums auffand. Es war dies eigentlich nur eine äußerst kleine Spitze, mit welcher ein in die Hauptmasse eingewachsener Krystall in die Hölhlung hineinragte. Schon wegen der so geringen Größe dieses Fragmentes konnten keine genauen Messungsergebnisse erwartet werden, dieselben wurden aber durch die größtentheils mangelhafte Beschaffenheit der acht vorhandenen Krystallflächen noch bedeutend unsicherer. Doch glaube ich, daß wenigstens die Identität dieses Krystalles durch die folgenden Messungen unzweifelhaft festgestellt wird.

Der untersuchte Krystall bestand aus folgenden Flächen:

$M(010)$, $M'(0\bar{1}0)$, $P(001)$, $e(0\bar{2}1)$, $t(\bar{1}10)$, $T(\bar{1}\bar{1}0)$,
 $o'(\bar{1}11)$, $p'(\bar{1}\bar{1}1)$,



wobei die Buchstaben dieselben Flächen bezeichnen wie bei Kokscharow (Materialien zur Mineralogie Russlands, Bd. IV, S. 200.) Das Flächenpaar MM' war vorherrschend, wie dies auch in der beistehenden Zeichnung des Krystalles dargestellt ist.

Die Winkel sind:

beobachtet:	berechnet Kokscharow:
$MP = 93^\circ$	$94^\circ 10'$
$Me = 136\ 10'$	$136\ 48$
$MT = 59\ 40$	$58\ 4$
$MT' = 115\ 40$ appr.	$115\ 33$
$Mo' = 61\ —\ ”$	$64\ 53$
$o'p' = 55\ —\ ”$	$52\ 53$
$Tp' = 57\ 10$	$56\ 23$
$p'P = 64\ 0$	$64\ 17$
$Po' = 67\ 20$	$67\ 52$
$o'l = 55\ 40$	$56\ 15.$

**XV. Ueber die Bedingungen, unter welchen Kubikzoll- und Loth in dieselbe Beziehung, wie Kubikcentimeter und Gramm zu einander treten;
von K. L. Bauer,**

Assistent d. Physik am Polytechnicum zu Karlsruhe.

Als einen Hauptvorzug des französischen Maßsystems pflegt man gewöhnlich die einfache Verknüpfung des Gewichts mit dem Körper- und Längenmaass hervorzuheben; die mit dem Namen *Gramm* bezeichnete Gewichtseinheit bedeutet bekanntlich nichts anderes, als das auf den leeren Raum reducirte Gewicht eines *Kubikcentimeters* Wasser, letzteres von der festgesetzten Beschaffenheit und der festgesetzten

Schwerkraft unterworfen gedacht ¹⁾). Es ist nun sehr leicht diese einfache Beziehung auch zwischen unsern deutschen Maassen Kubikzoll und Loth herzustellen. Setzt man nämlich

1 Fufs = 12 Zoll = 3 Decimeter = 30 Centimeter, und

1 Pfund = 32 Loth = 500 Gramm,

so sind 2 Zoll = 5 Centimeter, oder 8 Kubikzoll = 125 Kubikcentimeter, und 8 Loth sind = 125 Gramm. Weil nun 125 Kubikcentimeter Wasser 125 Gramm wiegen, so wiegen 8 Kubikzoll 8 Loth; *demnach wiegt Ein Kubikzoll Wasser gerade ein Loth.*

Wären also die obigen Bedingungen erfüllt, was für das badische Maafs z. B. mit Ausnahme des einzigen Umstandes, dafs der Fufs 10 statt 12 Zoll hat, wirklich der Fall ist, so würde uns das auf Wasser bezogene specifische Gewicht einer Substanz nicht blofs das Gewicht eines Kubikcentimeters derselben in Grammen, oder das Gewicht eines Kubikdecimeters in Kilogrammen angeben, sondern auch gleichzeitig das Gewicht eines Kubikzolles in Lothen.

Unabhängig von der Zahl der Zolle, in die man den Fufs theilt, wiegt unter den gegebenen Voraussetzungen Ein Kubikfufs = 27 Kubikdecimeter bekanntlich geradeaus 54 Pfund = 27 Kilo.

Karlsruhe, im Januar 1868.

- 1) Hiebei erlaube ich mir, mein Erstaunen darüber zu äufsern, dafs ich vergeblich in allen mir zu Gebote stehenden VVerken darnach suchte, ob sich der Begriff des *Grammes* auf das Meeresniveau unter der Pariser Breite, oder unter der Breite von 45°, oder unter irgend einer andern Breite bezieht, oder ob — woran ich jedoch zweifle — das Gramm überhaupt kein absoluter, sondern ein mit der geogr. Breite und der Erhebung über die Meeresfläche variirender VVerth ist.

**XVI. Ueber einen Apparat zur Beweisführung,
dafs der elektrische Funke nicht durch ein abso-
lutes Vacuum geht;
von den Gebrüdern Alvergriat.**

(Compt. rend. T. LXV, p. 963.)

Lange Zeit hat man die Frage erörtert, ob der elektrische Funke durch ein absolutes Vacuum gehe. Hr. Gassiot ist es in den letzten Jahren gelungen, einen Apparat zu construiren, welcher den Funken nicht durchläfst. Er stellte das Vacuum in diesem Apparate her, indem er ihn mit Kohlensäure füllte und diese langsam durch Kali absorbiren liess.

Uns ist es geglückt einen Apparat zu construiren, mittelst dessen man dasselbe Resultat viel leichter und viel rascher erreicht. Es reicht nämlich hin, das Vacuum mittelst der von uns erdachten und gegenwärtig allen Physikern in Paris bekannten Quecksilber-Luftpumpe herzustellen. Mittelst derselben bringt man in der zum Versuch bestimmten Röhre, welche zwei Platindrähte in 2 Mllm. Abstand enthält, ein fast absolutes Vacuum hervor. Eine halbe Stunde reicht hin, um zum erforderlichen Punkt zu gelangen. In diesem Moment erhitzen wir, nach einem uns vor drei Jahren von Hr. d'Almeida gegebenen Rath, die Röhre bis zur dunklen Rothgluth. Diese Erhitzung kann entweder mittelst Kohlen oder mittelst der von Hr. Berthelot zu organischen Analysen angewandten Lampe bewerkstelligt werden. Diese Lampe erlaubt, die Hitze sehr langsam und regelmässig bis zur Rothgluth zu steigern, ohne dafs man Gefahr läuft, die Röhre zu sprengen oder zu schmelzen. Wenn die Röhre zu glühen anfängt, fahren wir fort zu evacuiren und lassen den Funken durchgehen, bis zum Moment, wo sein Durchgang aufhört. In diesem Moment schliessen wir mittelst der Lampe die Verbindung der Röhre mit der Pumpe ab.

In einer so zu bereiteten Röhre hört, ungeachtet des geringen Abstandes zwischen den beiden Platinspitzen, der Durchgang der Elektrizität vollkommen auf.

XVII. Versionen über den Ursprung des Wortes Theodolith.

Da ich zu verschiedenen Zeiten nach der Abstammung des Wortes *Theodolith* befragt worden bin, so dürfte es Manchem wohl nicht unwillkommen seyn, hier die Versionen zusammengestellt zu sehen, die ich gelegentlich darüber vorgefunden habe. Die dritte ist wohl die wahrscheinlichste.

(P.)

Theodolith, von *θια* Anschauen, *ὁδός* Weg, und *λίθος* Stein, — wegen der pyramidalen Steinpostamente, die man als Unterlage gebrauchte und noch gebraucht (Hunaeus, Lehrb. d. pract. Geometr. Hannover 1848, S. 138 — citirt in Grunert's Arch. d. Math. XXXV, S. 240).

Theodolite, from *θεω*, I see, and *δολιχος*, long (*Ann. of Philosophy*, Vol. VI (1829) p. 311 — aus Johnson's Dictionary).

Theodolite, from *θεω*, see, *δηλος*, manifest, and *ιτρος*, circumference (*The New American Cyclopaedia*, Vol. XV (1862) p. 420). — Zugleich wird daselbst gesagt, es sey i. J. 1735 einem Kaufmann in Boston, Roland Houghton, ein siebenjähriges Patent ertheilt auf ein von ihm erfundenes Instrument, genannt »the new theodolite by which, as declared in the act, land could be surveyed with greater ease and despatch than by any surveying instrument heretofore projected or made within this province (Massachusetts)«.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXXXIII.

I. Beiträge zur Kenntniss der überchlorsauren und übermangansauren Salze; von Paul Groth.

Es ist der Zweck der vorliegenden Arbeit, eine chemisch wichtige und interessante Gruppe von isomorphen Salzen, die Kalium- und Ammoniumverbindungen der Ueberchlör- und Uebermangansaure in ihren krystallographischen und physikalischen (besonders optischen) Verhältnissen genauer kennen zu lehren, und zu zeigen, welche krystallographische Eigenschaften den Mischkrystallen zweier davon zukommen.

Die zu diesem Zweck ausgeführten Messungen sind mit einem von Oertling gebauten Mitscherlich'schen Reflexionsgoniometer angestellt¹⁾, welches dem hiesigen physikalischen Cabinet der Universität angehört, und dessen Nonien direct 0,5 ablesen lassen. Es wurde fast ohne Ausnahme mit Gaslicht gemessen und zwar wurde das zweite Fernrohr des Instruments ausgeschaltet und mit dem Beobachtungsfernrohr das Bild einer sehr kleinen Gasflamme (deren leuchtender Theil bei den besten Krystallen weniger als ein Zoll hoch seyn konnte) auf der Fläche reflectirt beobachtet: ein solches Bild kann durch den horizontalen Faden genau halbirt werden und es ist also eine völlig scharfe Einstellung möglich. Bei schwach gekrümmten Flächen erscheint das Bild verlängert, bei matten von sehr geringer Lichtstärke, und in beiden Fällen wird die Genauigkeit dem entsprechend geringer. Im Ganzen wurde nun so verfahren, daß von jeder der zu untersuchenden Sub-

1) Hr. G. Magnus hatte die Güte, mir außer der Benutzung dieses schönen Instruments die eines beliebig zu verfinsternden Zimmers in seinem physikalischen Laboratorium zu gestatten.

stanzen, welche sämmtlich im rhombischen System krystallisierten, eine Anzahl Krystalle ausgesucht und gemessen wurden; jede Zone, deren Flächen gut spiegelten, und von welchen je zwei gegenüberliegende eine Winkeldifferenz von sehr nahe 180° ergaben, wurde mehreremal gemessen und das Mittel der wenig differirenden Einzelwerthe als eine gute Bestimmung angenommen. Es wurden nun so lange neue Krystalle untersucht, bis für jede der zwei ersten Hauptzonen zwei oder drei solcher guter Bestimmungen, und für die dritte senkrecht darauf stehende, welche aus den beiden ersten berechnet werden kann, wenigstens ein solches Mittel vorlag. Weiteres Erforderniß für den Abschluß war, daß für die beiden Hauptzonen die guten Mittelzahlen, die also von verschiedenen Krystallindividuen herrührten, bis auf sehr kleine Differenzen übereinstimmten; aus dem Mittel dieser Werthe wurden *Fundamentalwerthe* und aus diesen der Winkel des dritten Prisma berechnet, welcher endlich mit dem beobachteten Werth eine ähnliche Uebereinstimmung zeigen mußte. Die Grenzen der Differenzen, mit welchen man sich begnügen muß, hängen von der Güte der Krystalle jeder einzelnen Substanz ab.

Um die Vergleichung mit den Angaben in »*Rammelsberg, krystallogr. Chemie*« zu erleichtern, benutze ich dieselben Buchstaben, sowie auch die dort angewandte krystallographische Bezeichnung der Flächen, während ich mich sonst der Naumann'schen Zeichen und Nomenclatur bediene.

Ueberchlörsaures Kalium.

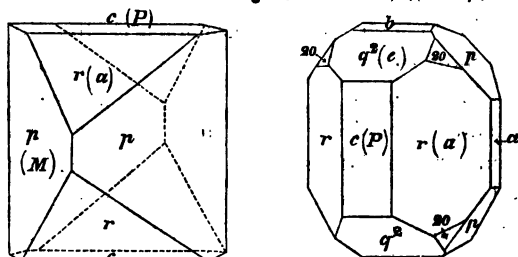
Zweigliedrig. Axenverhältniß:

$$a : b : c = 0,7819 : 1 : 0,6396$$

(0,7817 : 1 : 0,6408 Mitscherlich).

Dieses Salz wurde von Mitscherlich (Pogg. Ann. Bd. 25, S. 300) beschrieben, d. h. die Winkel des verticalen Prisma p und des horizontalen r angeführt und von zwei Combinationen Abbildungen gegeben, deren Copie Fig. 1 ist, wobei die in Parenthese stehenden Buchstaben die von

Fig. 1.



Mitscherlich den Flächen beigegebenen sind. Dessen Angaben benutzte nun Hr. Rammelsberg (krystallogr. Chemie, S. 141) für die Berechnung des Axenverhältnisses, das oben angegeben, und die ohne jede Erläuterung von Mitscherlich gegebenen Figuren zur Entwicklung der Zeichen der einzelnen Flächen. Dabei nahm er aber an, das von Mitscherlich in seiner zweiten Figur mit e bezeichnete Flächenpaar sey das zugehörige dritte zu (M) und (a) , und bezeichnete es mit q ; diefs ist jedoch nicht der Fall, sondern e hat eine doppelt so grofse verticale Axe, ist demnach nicht, wie bei Hrn. Rammelsberg steht, $\propto a : b : c$, sondern $\propto a : b : 2c$, mufs also mit q^2 bezeichnet werden. Ebenso ist auch das von Hrn. Rammelsberg ebenso, wie jenes Prisma, richtig gezeichnete Rhombenoctaëder nicht $\frac{1}{2}a : b : c$, wie er angiebt, sondern $a : b : 2c$, denn es liegt in der Diagonalzone von q^2 , welches seine schärfern Polkanten abstumpft. Existirte wirklich das Octaëder $\frac{1}{2}a : b : c$, so dürfte diefs nicht, wie leicht einzusehen, mit dem verticalen Prisma p parallele Combinationskanten machen, wie diefs sowohl in Mitscherlich's, als Hrn. Rammelsberg's Figur offenbar der Fall ist. Selbstverständlich sind alle a. a. O. von Hrn. Rammelsberg berechneten Winkel, welche sich auf die Flächen q und $\frac{1}{2}o$ beziehen, unbrauchbar, da sie solchen Flächen entsprechen, welche an den Krystallen gar nicht auftreten. Man ersieht hieraus, dafs die allzu kurzen Angaben Mitscherlich's zu einer Verwechslung Anlaß gegeben haben, die sich nur durch erneuerte Messungen des betreffenden Salzes entscheiden liefs.

Das überchlorsaure Kalium krystallisirt aus einer heißen Auflösung in Wasser beim langsamen Erkalten in schönen, wenn auch höchstens 6^{mm} großen Krystallen von der Form der Fig. 1 Mitsch. a. a. O. (Fig. 171 Rammelsb. kryst. Ch.); es sind rhombische Prismen p mit der geraden Endfläche c und dem auf die stumpfen Seitenkanten aufgesetzten Paar r , sehr oft auch mit q^2 (meist klein), welches auf die scharfen Seitenkanten von p aufgesetzt erscheint. Die Flächen dieser Krystalle, mit Ausnahme von q^2 , spiegeln ausgezeichnet, so daß die Messungen einer großen Genauigkeit fähig sind, wie folgende Beispiele beweisen:

$p:p$ wurde an einem Krystall durch 4maliges Messen der Neigung aller 4 Flächen bestimmt; das Mittel der 16 gefundenen Neigungswinkel war $103^\circ 57',8$, wobei die größten Abweichungen der einzelnen Beobachtungen $\pm 3'$ betragen. An einem andern fand sich aus 8 Beobachtungen, deren größte Elongationen $\pm 3,5$ betragen, das Mittel $103^\circ 57',6$.

Die durch freiwillige Verdunstung einer nur kalt gesättigten Lösung erhaltenen Krystalle sind oft in einem und demselben Anschau von sehr verschiedenem Ansehn.

Fig. 2

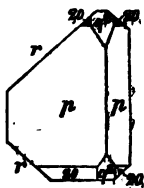
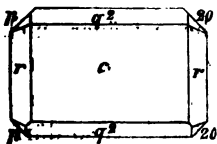


Fig. 3

Entweder ganz flach tafelförmig nach der Basis c , an den Seiten die Paare r und q^2 und die Ecken dieses Oblongum (s. Fig. 2) vertical abgestumpft durch p , oder zwei gegenüberliegende Flächen von p erscheinen ausgedehnt, die beiden andern schmal und dadurch der Krystall (s. Fig. 3) diagonal verzerrt. Bei den so dargestellten Krystallen findet sich denn auch das Rhombenoctäeder $a:b:2c$, meist klein, doch konnte seine Lage, die durch den Zonenverband mit q^2 und p völlig bestimmt ist, an einem Krystall durch Messung eine überflüssige Bestätigung finden. Die unten mitgetheilten Werthe sind die Mittel der Messungen mehrerer Krystalle,

sobald dieselben sehr nahe übereinstimmten (wie es mit dem oben mitgetheilten Beispiel von p der Fall war). Die durch die genauesten und zahlreichsten Messungen am sichersten festgestellten Werthe von $p:p$ und $r:r$ wurden der Berechnung zu Grunde gelegt und sind mit * bezeichnet.

Die vorkommenden Flächen sind demnach:

$$\begin{aligned} p &= a : b : \infty c & c &= \infty a : \infty b : c \\ r &= a : \infty b : c & b &= \infty a : b : \infty c \\ q^2 &= \infty a : b : 2c & a &= a : \infty b : \infty c \\ 2\sigma &= a : b : 2c. \end{aligned}$$

An dem Octaëder 2σ sind (berechnet) die Kantenwinkel:
 $2A = 112^\circ 31',6$ $2B = 89^\circ 28',6$ $2C = 128^\circ 36',8$.

	Berechnet	Beobachtet	
		Gr.	Mitscherlich
$p : p$ an a		* $103^\circ 57',7$	$103^\circ 58\frac{1}{4}'$
an b	$76^\circ 2',3$		
$p : a$	$141 \ 58,8$		
$p : b$	$128 \ 1,2$		
$r : r$ an c		* $101 \ 22,0$	$101 \ 19\frac{1}{2}$
an a	$78 \ 38,0$		
$r : c$	$140 \ 41,0$		
$r : a$	$129 \ 19,0$		
$r : p$	$119 \ 55,6$	$119 \ 58,2$	
$q^2 : q^2$ an b	$103 \ 59,1$	$104 \ 0,8$	
an c	$76 \ 0,9$	$75 \ 59,2$	
$q^2 : p$	$119 \ 1,9$	$118 \ 58$	
$q^2 : r$	$118 \ 28,1$	$118 \ 25$	

Die Spaltbarkeit wurde gefunden vollkommen nach c , fast vollkommen nach p und in Spuren nach r . Sie ist also dieselbe, wie bei der Gruppe des Schwerspaths, Cölestins und Vitriolbleis, denen die Formen des überchlorsauren Kaliums so nahe stehen.

Ueberchlorsaures Ammonium.

Isomorph mit dem vorigen.

Nach Mitscherlich's Messungen

$$p : p = 103^\circ 12'$$

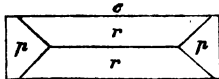
$$r : r = 102 \ 5$$

ist $a : b : c = 0,7926 : 1 : 0,6410$ (s. Rammelsberg's kryst. Chemie, 142).

Dieses Salz habe ich sowohl durch Erkalten einer heißen Auflösung, als durch langsames Verdunsten nur in sehr einfacher Combination des Prisma p mit der geraden Endfläche c , selten mit ganz kleinen Flächen des Paares r , erhalten können; zudem waren sie trotz ihres schönen wasserhellen (s. die optische Unters.) und glänzenden Aussehens zu guten Messungen ganz ungeeignet.

Aus einer Auflösung von $Mg Cl_2 O_8$ mit $Am Cl O_4$ (s. chem. Darst.) krystallisirte das letztere, das schwerer lösliche, in dünnen farblosen Nadeln und Prismen, von denen die stärksten, wenn auch nicht mit großer Genauigkeit, gemessen werden konnten. Es ergab sich, daß die Krystalle nach der Axe b ausgedehnt seyen, s. Fig. 4; sie sind gebildet aus r , c und p , endlich ist die Kante $c : p$ zuweilen ganz schmal abgestumpft durch ein Rhombenoc-täeder von nicht näher zu bestimmender verticaler Axe ($a : b : z c$).

Fig. 4



Ich fand approximativ

$$p : p = 103^{\circ} 38'$$

$$r : r = 101 \ 54$$

Später erhielt ich durch freiwillige, sehr langsame Verdunstung einer wässerigen Lösung schöne klare Krystalle des Salzes, an denen ziemlich alle beim $K Cl O_4$ bekannten Flächen (c am größten, p , q^2 , r , bei vielen auch o^2 , a , b) beobachtet werden konnten. Doch zeigten dieselben so unregelmäßige Ausbildung, daß von je 4 Flächen eines Prisma immer nur je zwei in einer Zone lagen und man deshalb bei den Messungen zwischen weiten Grenzen schwankende Werthe fand. Eine genaue Bestimmung des Axenverhältnisses habe ich also trotz der großen Zahl der Krystalle, die ich gemessen, nicht liefern können und bin somit bei den Mitscherlich'schen geblieben.

Die Spaltbarkeit geht vollkommen nach $p = a : b : \infty c$, sehr deutlich nach $c = \infty a : \infty b : c$; der letztere Blätter-

durchgang ist bedeutend schwieriger zu erhalten, als beim isomorphen Kaliumsalz.

Uebersäure Kalium.

Isomorph mit dem überchlorsauren Kalium.

$$a : b : c = 0,7974 : 1 : 0,6492$$

$$(0,7949 : 1 : 0,6476 \text{ Mitscherlich})$$

Die Abweichungen meiner Messungen von denen Mitscherlich's sind in einer Richtung, wie die unten folgende Tabelle der Winkelwerthe zeigt, nicht ganz unbedeutend (nämlich $11''$), doch habe ich nicht nur an mehreren Krystallen für dieselbe Neigung übereinstimmende Resultate erhalten, sondern auch zur Controle das dritte Paar gemessen, dessen Winkelwerth genau mit dem aus den beiden ersten berechneten zusammenfällt, und somit die Richtigkeit des gewählten Axenverhältnisses beweist.

Die Krystalle sind immer nach dem Paare $r = a : \infty b : c$ säulenförmig ausgedehnt, mit Abstumpfung der scharfen oder beider Kanten. An den Polen, von denen gewöhnlich nur einer gut ausgebildet ist, erscheint das Prisma p und das Paar q^2 , von dem genau dasselbe zu bemerken ist, als beim überchlorsauren Kalium; q von einfacher Axenlänge $= \infty a : b : c$ kommt nicht vor. Nicht selten tritt dazu das Octaëder $2o = a : b : 2c$, genau so, wie beim $KClO_4$ (s. dieses).

Wegen der erwähnten Abweichungen von Mitscherlich theile ich die Mittel der an den einzelnen Krystallen gefundenen Winkel mit. Ich fand

$$\begin{aligned} r : r &= 101^\circ 42',6 \\ &= 101^\circ 41',4 \quad (101^\circ 40' \text{ Mitsch.}) \end{aligned}$$

an zwei Krystallen, deren r Flächen gut spiegelten und sehr genau übereinstimmende Einzelwerthe ergaben. Ferner

$$\begin{aligned} p : p &= 102^\circ 48' \\ &= 48 \\ &= 52 \end{aligned}$$

an drei weniger guten Krystallen, und

$$102^\circ 51',6 \quad (103^\circ 2' \text{ Mitsch.})$$

an einem andern mit Genauigkeit.

Endlich

$$q^2 : q^2 = 104^\circ 52' \text{ (ungenauer)}$$

$$= 48',7 \text{ (genau)}$$

Daraus entnahm ich mit Berücksichtigung der Zuverlässigkeit die Fundamentalwerthe

$$r : r = 101^\circ 42'$$

$$q^2 : q^2 = 104 \text{ } 49$$

aus denen das obige Parameterverhältniß berechnet ist.

Die vorkommenden Flächen haben folgende Zeichen:

$$a = a : \infty b : \infty c \quad p = a : b : \infty c$$

$$c = \infty a : \infty b : c \quad r = a : \infty b : c$$

$$2o = a : b : 2c \quad q^2 = \infty a : b : 2c$$

Das nicht beobachtete primäre Octaëder $o = a : b : c$ und das vorhandene $2o = a : b : 2c$ haben folgende (berechnete) Kantenwinkel:

	2A	2B	2C
o	$126^\circ 32',8$	$111^\circ 20',0$	$92^\circ 19',4$
$2o$	$111 \text{ } 35,8$	$90 \text{ } 21,6$	$128 \text{ } 44,2$

		Berechnet	Beobachtet	
			Gr.	Mitsch.
$p : p$	an $a = 102^\circ 51',6$		$102^\circ 51'$	$103^\circ 11'$
	an $b = 77 \text{ } 8,4$			
$p : a$	$= 141 \text{ } 25,8$			
$p : b$	$= 128 \text{ } 34,2$			
$r : r$	an c		$* 101 \text{ } 42$	$101 \text{ } 40'$
	an a	$78^\circ 18'$		
$n : c$		$140 \text{ } 51$		
$r : a$		$129 \text{ } 9$		
$q^2 : q^2$	an b		$* 104 \text{ } 49$	

Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach $c = \infty a : \infty b : c$ und $p = a : b : \infty c$, aber schwierig zu erhalten, weil die Krystalle stets im Innern aus kleinen nadelförmigen Säulchen, zwischen denen sich schmale leere Räume befinden, zusammengesetzt sind und daher äußerst leicht zerbröckeln.

Uebermangansaures Ammonium.

Isomorph dem vorigen. Axenverhältniß:

$$a : b : c = 0,8141 : 1 : 0,6560$$

$$(0,8050 : 1 : 0,6519 \text{ Mitsch.})$$

1) Stimmt zufällig ganz genau mit der besten Beobachtung.

Die Angaben Mitscherlich's, nach denen das zweite Axenverhältniß berechnet ist, nämlich $p : p = 102^\circ 20'$ und $r : r = 102^\circ$ (s. Pogg. Ann. Bd. 25 S. 300) scheinen anzudeuten, daß es nur sehr approximative Resultate seyen. In der That sind die Krystalle des Am Mn O_4 , wenn auch von beträchtlicher GröÙe zu erhalten (bis 10^{mm} lang und 2 bis 3^{mm} breit), doch von so geringem Glanz der Flächen, daß sie nur äußerst schwach spiegeln. Zudem laufen sie nach kurzer Zeit an der Luft bunt an und geben dann noch schlechtere Bilder. Wegen der beträchtlichen Abweichungen meiner Resultate von denen Mitscherlich's gehe ich specieller auf meine Beobachtungen ein.

An einem Krystall wurde beobachtet, daß er da, wo er abgebrochen war, nach einem Prisma spaltete, dessen parallele Flächen an dem Krystall vorhanden und meßbar waren. Dieses mußte also für p genommen und senkrecht gestellt werden. Dadurch ergab sich, daß das an demselben Individuum beobachtete Octaëder das Zeichen $a : b : 2c$ erhalten müsse, also das der ganzen isomorphen Gruppe gemeinsame $2o$ war. Dieses Rhombenoctaëder bestimmte nun die Orientirung der andern Krystalle. So fand sich, daß dieselben genau denselben Habitus hatten, als das K Mn O_4 , nämlich säulenförmig ausgedehnt waren nach dem horizontalen Prisma $r = a : x b : c$; dessen stumpfe Kante durch c abgestumpft; an den Polen erschien das verticale Prisma p , das dritte Paar q^1 und das dazu gehörige Octaëder $2o = a : b : 2c$.

Die Messungen an vier Krystallen ergaben:

$$p : p = 101^\circ 42'$$

$$- 30$$

$$- 27$$

$$\hline 102 \quad 8$$

$$\text{Mittel } 101^\circ 42' \quad (102^\circ 20' \text{ Mitscherlich})$$

$$r : r = 102^\circ 37'$$

$$- 14$$

$$- 4$$

$$\hline \text{Mittel } 102^\circ 18' \quad (102^\circ \text{ Mitscherlich})$$

Offenbar ist der stumpfe Winkel des Paares p etwas kleiner, als der von r , während Mitscherlich das Umgekehrte angiebt. Entweder sind also diese beiden sehr nahe stehenden Prismen von M. verwechselt worden, worauf die nahe Uebereinstimmung seines p mit dem richtigen r hinzudeuten scheint, oder es liegt an der Ungenauigkeit seiner Beobachtungen, deren Grund die schlechte Beschaffenheit der Krystalle ist.

Die Zeichen der vorkommenden Flächen sind demnach:

$$\begin{aligned} c &= \infty a : \infty b : c & r &= a : \infty b : c \\ p &= a : b : \infty c & q^2 &= \infty a : b : 2c \\ 2o &= a : b : 2c. \end{aligned}$$

Die nicht beobachtete Grundform $o = a : b : c$ und $2o = a : b : 2c$ haben folgende Kantenwinkel:

	$2A$	$2B$	$2C$
o :	$125^\circ 54'$	$112^\circ 12'$	$92^\circ 10'$
$2o$:	$110 \ 45$	$91 \ 28$	$128 \ 36$
	Berechnet	Beobachtet	
$p : p$ an a		$* 101^\circ 42'$	
an b	$78^\circ 18'$		
$r : r$ an c		$* 102 \ 18$	
an a	$77 \ 42$		
$r : c$	$141 \ 9$		
$q^2 : q^2$ an b	$105 \ 22$		
an c	$74 \ 38$		
$q^2 : c$	$127 \ 19$		

Die Krystalle stellen im Innern ein lockeres Aggregat von fasrigem und blättrigem Gefüge dar, welches von solcher Zerbrechlichkeit ist, daß es unmöglich erscheint, Weiteres über die *Spaltbarkeit* zu untersuchen, als die zufällig erhaltene nach p .

Die dem überchlorsauren Kalium isomorphe Gruppe ist in neuester Zeit noch um einige interessante Glieder vermehrt worden:

$KJ O_4$, *überjodsaures Kalium*, von Hrn. Rammelsberg dargestellt, welches denselben Habitus und fast genau dieselben Winkel hat, als das $KCl O_4$.

Ueberchlorsaures Thallium, dargestellt durch Hrn. Roscoe (*Journ. Chem. Soc.* [2] IV, 504); nach dessen Bestimmung ist

$$a : b : c = 0,7978 : 1 : 0,6449$$

Endlich wird auch wahrscheinlich das von Longuinine (*Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 122, S. 123) in mikroskopischen Krystallen dargestellte *überchlorsaure Rubidium*, Rb Cl O_4 , hierher gehören.

Mischkrystalle

aus überchlorsaurem und übermangansaurem Kalium.

Wöhler giebt (*Pogg. Ann.* Bd. 27, S. 627) an, dass diese beiden isomorphen Salze zusammenkrystallisiren, und dass man schon durch eine sehr geringe Beimischung des letztern schön purpurroth gefärbte Krystalle erhalte. Seitdem hat erst in neuester Zeit Hr. Rammelsberg (*Pogg. Ann.* Bd. 128, S. 169) Mischkrystalle dargestellt durch Krystallisirenlassen einer Lösung von 1 Mol. K Cl O_4 und 2 Mol. K Mn O_4 . Dieselben waren aber weder melsbar noch zu optischen Untersuchungen geeignet.

I.

Zunächst für den letzterwähnten Zweck wurde es versucht, Krystalle darzustellen, welche nur so wenig des Uebermangansäuresalzes enthielten, um in dünnen Schichten noch durchsichtig zu seyn. Es wurde also eine kalt gesättigte Lösung von K Cl O_4 durch Chamäleonlösung dunkel purpurroth gefärbt und dem freiwilligen Verdunsten überlassen.

Der erste Anschufs bestand aus zahlreichen, kaum hirsekorngrossen Kryställchen, durchscheinend rubinroth, mit etwas gerundeten Flächen und Kanten; der zweite dagegen aus einer Anzahl z. Th. flächenreicher bis 5^{mm} grösser, gut ausgebildeter Krystalle von derselben Farbe. Die weiterhin mitgetheilten Messungen dieser letzteren lieferten nun das merkwürdige Resultat, dass sie in ihren Axenverhältnissen nicht innerhalb der durch die reinen Salze, aus denen sie gemischt sind, gegebenen Grenzen stehen, sondern nicht unbeträchtliche Abweichungen davon zeigen. Der Gehalt

an K Mn O_4 wurde bestimmt ¹⁾ zu nur 0,31 Proc., es stand also zu erwarten, daß die Messungen nahezu mit denen des reinen überchlorsauren Kalium übereinstimmen würden, höchstens mit einer geringen Abweichung nach der Seite des Mangansalzes hin.

Einige der erwähnten Krystalle sind tafelförmig nach der Basis c ausgebildet (s. Fig. 2) und zeigen an der Seite die Paare r und q^2 , sowie die Ecken durch p und $2o$ abgestumpft. An drei solchen Krystallen wurde gemessen

$$r:r \text{ an } c = 101^\circ 37',7 \text{ (No. 1 d. Beob. Journals)}$$

$$- 28 \text{ (No. 8)}$$

$$- 28,5 \text{ (No. 10)}$$

während die entsprechenden Winkel der reinen Salze sind:

$$101^\circ 22' \text{ (K Cl O}_4\text{)} \text{ und } 101^\circ 42' \text{ (K Mn O}_4\text{)}.$$

Daraus folgt, daß in der That das Verhältniß der Axen $c:a$ zwischen den Werthen, die dasselbe bei den beiden gemischten Salzen selbst hat, mitten inne liegt. Anders verhält es sich bei dem andern Paare q^2 , für welches gefunden wurde

$$q^2:q^2 \text{ an } b = 102^\circ 46' \text{ (No. 1)}$$

$$103 \quad 6 \text{ (No. 10)}$$

$$- 28 \text{ (No. 8)}$$

$$- 30 \text{ (No. 13)}$$

während der Winkel nach der Annahme, daß die Mischkrystalle von isomorphen Substanzen auch eine mittlere Form haben, hätte liegen müssen zwischen

$$104^\circ 0',8 \text{ (K Cl O}_4\text{)}$$

$$\text{und } 104 \quad 49 \text{ (K Mn O}_4\text{)}.$$

Jene an vier verschiedenen Krystallen gemessenen Winkel weichen zwar unter einander nicht unbedeutend ab, es ist aber dazu zu bemerken, daß der angegebene Winkel nicht der ursprüngliche war, sondern das Supplement der

1) Der Gehalt dieses und der folgenden Mischsalze an K Mn O_4 wurde durch Titiren mittelst einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von Eisenvitriol bestimmt, nachdem deren Wirkungswerth durch Titiren der Auflösung einer abgewogenen Menge reinen krystallisirten K Mn O_4 festgestellt worden war.

Neigung der Fläche q^2 gegen die Basis c , welches gefunden wurde zu resp.

- 51° 23' (No. 1)
- 33 (No. 10)
- 44 (No. 8)
- 45 (No. 13)¹⁾

dafs also der gefundene Werth und somit auch dessen Fehler verdoppelt werden mufste. Ferner sind die angeführten Zahlen das Mittel einer Anzahl Messungen der Neigung aller 4 Flächen des horizontalen Prisma q^3 gegen einander und gegen die Basis c , und bei keinem der gemessenen Krystalle sind die Abweichungen der einzelnen Beobachtungen so grofs, dafs die daraus erhaltenen Mittel nicht auf wenige Minuten der Wahrheit entsprechen.

Keine einzige Beobachtung erreicht die für das reine $K Cl O_4$ gültige Gröfse von 52° 0',5.

Die p Flächen waren zu klein, um brauchbare Messungen zu gestatten, da aber durch die Messungen von r und q^2 das Axenverhältnifs vollständig bestimmt ist, so wurden aus diesem die bezüglichen Werthe von $p:p$ für jeden der drei Krystalle No. 1, 8 und 10 einzeln berechnet. Folgende tabellarische Zusammenstellung giebt zuerst die Parameterverhältnisse der drei Krystallindividuen, und vergleichsweise die der reinen Salze an; darauf die Vergleichung der wichtigsten Winkel selbst, nämlich der Neigungen von $r:r$, $q^2:q^2$ (die bereits angeführten Messungen) und die daraus berechneten für $p:p$.

Axenverhältnifs

$$a:b:c \text{ an No. 1} = 0,7678:1:0,6259$$

$$" \text{ 10} = 0,7704:1:0,6298$$

$$" \text{ 8} = 0,7754:1:0,6339$$

$$\text{am } K Cl O_4 = 0,7819:1:0,6396$$

$$\text{am } K Mn O_4 = 0,7974:1:0,6492$$

1) während die reinen Salze bezüglich 52° $\frac{1}{4}$ ' und 52° 24 $\frac{1}{4}$ ' ergeben.

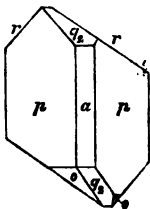
Winkel:

		Mischkrystalle I.			
	K Mn O ₄	K Cl O ₄	No. 1	No. 10	No. 8
$p : p =$	102° 51',6	103° 57',7	104° 58'	104° 47'	104° 25'
$r : r =$	101 42	101 22	101 37,7	101 28,5	101 28
$q^2 : q^2 =$	104 49	104 0,8	102 46	103 6	103 28

Eine genaue Betrachtung der zweiten Tabelle läßt nun erkennen, daß die Winkelwerthe $q^2 : q^2$ ziemlich zwischen den Neigungen $p : p$ an den reinen Salzen liegen, und umgekehrt die von $p : p$ zwischen denen von q^2 an den letztern. Man könnte also versucht seyn, zu glauben, daß man nur die sich in ihren Winkeln so nahe stehenden Prismen q^2 und p vertauschen, also bei den Mischkrystallen q^2 senkrecht und als p nehmen könnte, um dann ihre Dimensionen zwischen die ihrer Componenten zu bringen. Diefß ist aber unmöglich, weil dann das horizontale Prisma r eine ganz andere Orientirung, als im K Cl O₄ und K Mn O₄, erhalten würde, nämlich den *spitzen* Winkel über die verticale Axe, wodurch also die Isomorphie der Mischkrystalle mit den reinen Salzen ganz aufgehoben würde. Das Prisma r ist durch seine Winkel genügend von den übrigen verschieden (während q^2 und p , besonders beim reinen K Cl O₄, einander so nahe stehen, daß eine Verwechselung möglich erscheint), so daß es, einmal gemessen, die Stellung des Krystalls, an dem es auftritt, unzweifelhaft so bestimmt, wie sie oben angenommen worden ist.

Außer den angeführten würde nun noch eine Anzahl (9) Krystalle gemessen, welche von anderem Habitus waren,

Fig. 5.



und an denen leider das für die richtige Aufstellung benutzbare Prisma r gar nicht oder nicht meßbar auftrat. Dieselben hatten meist das Ansehn von Fig. 5; es waltete ein rhombisches Prisma vor, dessen Abmessungen mit den berechneten Werthen für p an den zuerst beschriebenen Krystallen übereinstimmen, wie folgende Winkel (ebenfalls Mittel einer Anzahl Beob.) zeigen:

an No. 2	=	104° 23',4
» 3	=	— 47,2 (genaue Best.)
» 4	=	— 26,4
» 5	=	— 16,9

(Die übrigen spiegelten zu schlecht oder waren aus mehreren nicht streng parallelen Individuen zusammengesetzt) Dieses Prisma wurde demnach als p vertical gestellt und dadurch die übrigen Flächen orientirt. Dasselbe war meist durch die Flächen $a = a : \infty b : \infty c$ und $b = \infty a : b : \infty c$ gerade abgestumpft, oben zugeschärft durch r , welches so groß erscheint, daß die Krystalle dadurch tafelartig werden, und durch q^2 . An einigen trat hierzu das primäre Octaëder $o = a : b : c$ (s. Fig. 5), aber immer mit bemerkenswerther Neigung zur Hemiëdrie, indem die Flächen desselben nur oben oder nur unten zu sehen waren. Sie waren gerade abgestumpft durch die zugehörigen Paare p und r , waren aber, wie auch r , immer unterbrochen und zu genauen Bestimmungen nicht geeignet. Es wurde gemessen:

	berechnet
an No. 2 $o : q^2 = 141^\circ 23'$	140° 55',6
$o : r = 154 \ 25$	154 7,2
$o : o = 90$ ungef.	91 34

(an den horizont. Kanten)

Legt man, wie dies bei den soeben angeführten berechneten Werthen geschehen ist, das genauer bestimmbare Axenverhältniß des ersten Krystalls zu Grunde, so berechnen sich für das an No. 2 und 6 beobachtete Octaëder $o = a : b : c$ die Kantenwinkel:

$$\begin{array}{ccc} 2A & 2B & 2C \\ = 128^\circ 14',4 & = 110^\circ 42',0 & = 91^\circ 34' \end{array}$$

An dem Krystall No. 1 (s. Fig. 2) ist, wie bereits erwähnt, das beim reinen überchlorsauren Kalium vorkommende Octaëder $2o = a : b : 2c$, welches zu dem Paar q^2 gehört, vorhanden und durch den Zonenverband mit q^2 und p zu bestimmen. Aus seinem Axenverhältniß $a : b : 2c = 0,7678 : 1 : 1,2517$ folgen die Kantenwinkel:

$$\begin{array}{ccc} 2A & 2B & 2C \\ = 113^\circ 36' & = 89^\circ 1' & = 128^\circ 7' \end{array}$$

Folgende Neigungen desselben konnten durch die Messung bestätigt werden:

	beobachtet:	berechnet:
$2o : 2o$ (Kante C)	$= 128^\circ 31',8$	$128^\circ 6',6$
$2o : c$	$= 115 44,1$	$115 56,7$
$2o : p$	$= 154 15,9$	$154 3,8$

Uebrigens wurden gemessen die Winkel

	beobachtet:	berechnet:
an No. 3 $r : p$	$= 119^\circ 15',3$	$120^\circ 4',5$
" " $2 q^2 : p$	$= 118 2,9$	$118 0,0$

In der senkrechten prismatischen Zone wurde an No. 4 ein abgeleitetes Prisma von c . 121° Neigung über a beobachtet; dies entspricht dem Zeichen

$$a : \frac{7}{4} b : \infty c.$$

An No. 2 liegen in der Zone pr zwischen einer r Fläche und der hintern p Fläche zwei schmale Flächen, von denen die erste ungefähr $135\frac{1}{2}^\circ$ gegen p , die zweite ebenso viel gegen r geneigt ist. Die Unsicherheit der Messungen dieser dem freien Auge kaum sichtbaren Flächen liefs keinen sichern Schluss auf das Axenverhältnifs derjenigen Pyramiden zu, denen sie zugehören.

Demnach sind die Zeichen aller sicher bestimmbarcn Flächen die folgenden:

$$\begin{array}{ll} a = a : \infty b : \infty c & r = a : \infty b : c \\ b = \infty a : b : \infty c & q^2 = \infty a : b : 2c \\ c = \infty a : \infty b : c & o = a : b : c \\ p = a : b : \infty c & 2o = a : b : 2c \\ p^2 = a : \frac{7}{4} b : \infty c. & \end{array}$$

II.

Aus der Auflösung gleicher Atome $KClO_4$ und $KMnO_4$ wurde zuerst ein Anschufs schwarz gefärbter, nur etwa 2 mm grosser, aber leidlich messbarer Krystalle erhalten. Die chemische Untersuchung ergab einen Gehalt von 9,6 Proc.

KMnO_4 , und demnach enthalten die Krystalle auf 1 At. KMnO_4 11 At. KClO_4 , d. i.



An denselben ist p und r in gleicher Weise vorherrschend, oft auch deren Abstumpfungen b und c , ferner findet sich q^a und nicht selten $2o$.

Da sich auch hier das sonderbare Resultat ergeben hat, daß die Krystallform nicht zwischen den durch die reinen Salze gegebenen Grenzen liegt, so habe ich es für nothwendig, die Resultate, welche an den verschiedenen Krystallen (es wurden deren 7 gemessen) gefunden wurden, einzeln anzuführen; jede Zahl ist natürlich wieder das Mittel einer Anzahl Beobachtungen an demselben Krystallindividuum, deren größere oder geringere Uebereinstimmung das Gewicht des Mittels bestimmt. Es ergab die genaueste Messung von

$$p:p = 104^\circ 7',1 \text{ (No. 7)}$$

$$\text{drei andere Krystalle} \left\{ \begin{array}{l} = - 13 \quad (" 1) \\ = - 13 \quad (" 6) \\ = - 3,4 \quad (" 5) \end{array} \right.$$

von denen wieder die zuverlässigste, also deren einzelne Werthe am wenigsten differiren, die letzte ist. Mit Rücksicht darauf ergibt sich das Mittel

$$p:p = 104^\circ 7'.$$

Für das Supplement des Winkels $r:c$ fand sich an 5 Krystallen

an No. 1	$39^\circ 38'$
" " 2	$- 22,8$
" " 3	$- 22,6$
" " 5	$- 33,4$
" " 7	$- 23,6$

von welchen die letzte Bestimmung weitaus die genaueste ist; das Mittel der ersten vier ist $39^\circ 29',2$; dieß mit dem letzten combinirt giebt $39^\circ 25',1$, woraus folgt:

- 1) Der entsprechende Winkel ist beim $\text{KClO}_4 = 39^\circ 19'$, beim $\text{KMnO}_4 = 39^\circ 9'$, womit die obigen zu vergleichen sind.

$$r : r = 101^{\circ} 10'.$$

Aus diesen Winkeln folgt das Axenverhältniß:

$$a : b : c = 0,7797 : 1 : 0,6408$$

daraus berechnet $q^2 : q^2 = 104^{\circ} 4',4$

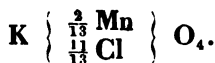
beobachtet an No. 2 104 0,6

eine genaue Bestätigung des obigen Axenverhältnisses, welches *nicht* zwischen denen des $KClO_4$ und $KMnO_4$ liegt.

III.

Aus derselben Auflösung gleicher Atome, der beiden Salze resultirte noch ein zweiter Anschuß, bestehend aus ganz den vorigen ähnlichen Krystallen, nur daß an denselben die Flächen q^2 größer und stets auch die des Octaëders $a : b : 2c$ auftreten.

Nach der früher erwähnten Methode untersucht, ergaben sie einen Gehalt von 17,2 Proc. $KMnO_4$, d. h. 2 Atome dieses Salzes auf 11 At. $KClO_4$. Ihre Zusammensetzung läßt sich also ausdrücken durch die Formel



Was die Messungen betrifft, so zeigten sich manche Individuen unregelmäßig gestaltet, indem zwei gegenüberliegende Flächen nicht genau parallel waren; da dergleichen nicht benutzt werden konnten, war es nöthig, zehn Krystalle zu messen, ehe für jeden der Fundamentalwinkel mehrere zuverlässige Angaben vorlagen, welche dann nun auch, wie die folgenden Angaben zeigen, sehr gut unter einander übereinstimmen.

Das Supplement von $r : c$ war an den drei dafür brauchbarsten Krystallen:

$$39^{\circ} 13'$$

$$- 10$$

$$- 17$$

wovon die erste, in der Mitte liegende, Bestimmung die genaueste ist und somit als Fundamentalwerth beibehalten wurde. Das Mittel von 4 anderen, mehr differirenden Bestimmungen ist $39^{\circ} 15'$.

Für das Supplement von $q^2 : c$ ergaben drei gute Krystalle:

51° 57',5

52 0,4

— 0,5

Mittel 51° 59',5

Demnach sind die Fundamentalwerthe

$$r : r = 101^{\circ} 34', \quad q^2 : q^2 = 103^{\circ} 59'$$

und daraus

$$a : b : c = 0,7839 : 1 : 0,6398$$

d. i. fast genau übereinstimmend mit dem reinen K Cl O_4 .Das verticale Prisma p wurde daraus
berechnet zu

103° 49'

beobachtet

103 50,5

Außer der angeführten guten Bestimmung von p wurden noch an drei andern Krystallen sehr differirende Werthe gefunden, deren Mittel' jedoch 103° 51', was allenfalls als eine Bestätigung der letzten Zahl angesehen werden kann.

Demnach steht die Krystallform dieses Salzes zwischen denen des K Cl O_4 und K Mn O_4 , aber doch nicht in jeder Richtung, denn der Winkel des Prisma q^2 ist gleich dem für reines K Cl O_4 , die beiden andern Grundprismen weichen jedoch in der Richtung des Mangansalzes davon ab.

Fassen wir die Resultate der an diesen Mischkrystallen angestellten Untersuchungen zusammen, so fällt zuerst auf, daß schon eine so geringe Menge Uebermangansäure, wie sie in dem ersten Salz enthalten ist, genügt hat, die krystallographischen Verhältnisse so bedeutend zu verändern.

Von den drei Axenverhältnissen $\frac{a}{b}$, $\frac{a}{c}$ und $\frac{b}{c}$, welche die Gestalten eines rhombischen Krystalls bestimmen (das dritte folgt natürlich schon aus den beiden ersten), liegt hier das zweite etwa in der Mitte zwischen den beiden reinen Salzen, die beiden andern aber ganz außerhalb jener Gränzen. Dazu kommt noch, daß an den Krystallen Flächen auftreten, welche an dem reinen K Cl O_4 nicht beobachtet wurden. Das zweite Salz stimmt darin mit dem ersten überein, daß ebenfalls ein Axenverhältniß zwischen den

postulirten Gränzen, die beiden andern auferhalb liegen; doch ist das erstere diesmal das Verhältniß $\frac{b}{c}$ und seine Abweichung vom K Cl O_4 sehr gering; dagegen sind die entgegengesetzten Abweichungen der beiden andern Parameterverhältnisse viel zu beträchtlich, um sie mangelhafter Krystallbildung zuschreiben zu können. Das dritte Salz endlich zeigt fast genau die Formen des überchlorsauren Kalium.

Die durch verschiedenen Gehalt an Mangansalz hervorgerufenen Veränderungen lassen sich vielleicht auf folgender Tabelle, welche die Hauptwinkel für jede der untersuchten Substanzen zusammengestellt enthält, leichter übersehen:

(∞ bedeute $A = \text{K Cl O}_4$, $B = \text{K Mn O}_4$)

A		$p:p$	$r:r$	$q^2:q^2$
		$= 103^\circ 57',7$	$= 101^\circ 22'$	$= 104^\circ 0'$
A m.	Proc. B	104 43	101 31	103 7
11 A + B		104 7	101 10	104 4
11 A + 2 B		103 50	101 34	103 59
B		102 51	101 42	104 49

Unregelmäßigkeit der Krystalle im gewöhnlichen Sinne des Wortes kann man diese Abweichungen darum nicht nennen, weil dann die verschiedenen Zonen nicht mehr in strengem krystallographischen Zusammenhang stehen könnten, d. h. die aus den beiden ersten berechneten Werthe der dritten Zone nicht mit der Beobachtung übereinstimmen würden. Es muß also eine Beimischung des isomorphen übermangansauren Salzes zu dem überchlorsauren in dem innern Bau desselben eine Einwirkung hervorbringen, welche sich in den drei ungleichwerthigen Axen des Krystalls auch in ungleicher Weise manifestirt. Gesetzmäßigkeit ist natürlich nur aus einer größern Reihe von Mischungen zu erkennen, und dem steht der Umstand entgegen, daß die Krystalle, welche mehr K Mn O_4 , als K Cl O_4 enthalten, bis jetzt noch nicht so erhalten werden konnten, daß sie zu genauen Messungen brauchbar wären.

Ob endlich das eigenthümliche Verhalten dieser beiden Salze damit in Zusammenhang steht, daß dieselben nicht

chemisch gleich zusammengesetzt sind, indem bei dem zweiten an Stelle des einwerthigen Cl atoms das zweiwerthige Mn steht, darüber läßt sich natürlich nur durch ähnliche Untersuchung einer Anzahl Mischungen anderer isomorphen Salze entscheiden, theils chemisch streng analoger, theils solcher, welche die letztere Bedingung nicht erfüllen. Im Folgenden werden einige Beiträge zur Beantwortung dieser Frage mitgetheilt.

Mischkrystalle

von überchlorsaurem und übermangansaurem Ammonium.

Diese beiden Salze sind noch nicht zur Darstellung von Mischungen benutzt worden. Aus einer Lösung, welche gesättigt mit Am Cl O_4 noch durch das zweite Salz dunkel gefärbt wurde, erhielt ich nur einmal einen kleinen Anschufs sehr zierlicher ringsum ausgebildeter Kryställchen, deren geringe Menge jedoch verhinderte, eine Analyse derselben anzustellen. Aus dem Umstande, daß die dünnern derselben noch blau durchscheinend waren, ist zu schliessen, daß sie kaum mehr als 1 Proc. Am Mn O_4 enthielten. Dagegen waren trotz der Kleinheit derselben gute Messungen möglich, da die Flächen hellglänzend und eben waren. Die Combination wurde gebildet von o (ziemlich groß), p , abgestumpft durch a und b , ferner r , q^2 und öfters $2o$ (klein). Ich fand:

$r : r$ an mehreren Krystallen $= 102^\circ 4',8 - 102^\circ 8'$ (Mittel: $102^\circ 6'$)

$q^2 : q^2$ an zwei Kryst. genau übereinstimmend $= 104^\circ 8',5$ und daraus

$$a : b : c = 0,7937 : 1 : 0,6416.$$

Die andern von mir gemessenen Winkel stimmen mit denen aus obigem Axenverhältnisse berechneten sehr genau überein, wie folgende Tabelle zeigt:

	Berechnet:	Beobachtet:
$p : p$	$= 103^\circ 7',2$	$103^\circ 10'$
$p : q^2$	$119 21,6$	$119 19$
$q^2 : q^2$		$* 104 8,5$
$r : r$		$* 102 6$

Vergleicht man diese Winkel mit Mitscherlich's Messungen des überchlorsauren Ammoniums und den meinigen des Am Mn O_4 , so würden sie wenig von den ersten abweichen, und zwar nach der Seite der zweiten hin. Doch sind die Bestimmungen des übermangansauren Ammonium, wie oben angeführt, vorläufig noch sehr ungenau; ferner glaube ich gezeigt zu haben, daß auch die des Am Cl O_4 noch nicht sicher sind, da ich so viel Krystalle, die ich unter den verschiedenen Umständen erhalten habe, untersuchte, ohne *einen* zu finden, der zuverlässige Winkelwerthe ergeben hätte (s. oben überchlors. Amm.). Aus diesen Ursachen ist auf die Messungen dieses Mischsalzes kein weitergehender Schluss zu gründen, und ich habe sie nur angeführt, weil sie an und für sich zuverlässig sind, und weil bei dieser Substanz der seltene Fall eintritt, daß die Krystallformen einer isomorphen Mischung besser bestimmbar sind, als die der reinen Salze, aus denen sie zusammengesetzt ist, während gewöhnlich das Umgekehrte des Fall ist.

Mischkrystalle

von schwefelsaurem und chromsaurem Kalium.

Dergleichen hat bereits Hr. Rammelsberg (Pogg. Ann. Bd. 91) dargestellt und zwar aus der Lösung von gleichen Atomen der beiden Salze; er fand, wie dies zu erwarten war, daß die ersten Anschüsse außerordentlich reich an dem schwerer löslichen schwefelsauren Salz, sehr arm an Chromsäure seyen, während die Menge der letztern in den folgenden Anschüssen immer mehr wuchs. Zur krystallographischen Untersuchung liefs Hr. Rammelsberg mir in seinem Laboratorium dergleichen Mischungen darstellen, sowie auch solche aus einer Lösung von 3 Aequ. K_2CrO_4 auf 1 Aequ. K_2SO_4 , aber trotz der großen Mühe, die ich auf deren Untersuchung verwendete, gelang es mir nicht, entscheidende Resultate über die Form derselben zu erhalten. Die Krystalle sind von zweierlei Habitus, und zwar theils säulenförmig ausgedehnt nach der Axe a ; dann wird die Säule gebildet von den Paaren q und q^2 , öfters

abgestumpft durch b und c ; an den Enden treten zu den Flächen von o zuweilen noch $\frac{o}{2}$ (s. Fig. 92 in Rammelsberg kryst. Chemie, S. 78). In dieser Ausbildung *scheinen* die einzelnen Krystalle (von denen man öfters zwei nach dem bekannten Aragonitgesetz verbunden sieht) zwar einfach zu seyn, sind aber von so gestörter Bildung, daß die Flächen fast ohne Ausnahme mehrere Bilder des leuchtenden Objects reflectiren, und außerdem von vier ein Prisma bildenden Flächen stets ein Paar außerhalb der Zone des andern fällt, also nicht alle vier ihrer Zonenaxe parallel sind. Unter einer großen Anzahl Krystalle, die ich vergeblich zu messen versuchte, fand ich nur einmal an einem kleinen Kryställchen das Paar q regelmäfsig ausgebildet. Die Messung ergab dessen Winkel über $c = 106^\circ 33',5$, d. h. übereinstimmend mit dem reinen K_2SO_4 (s. Rammelsberg, a. a. O. S. 79), während dem Crgehalt nach der Winkel beträchtlich gröfser zu erwarten stand (beim reinen K_2CrO_4 ist $q : q = 107^\circ 46'$); dieser Krystall war aus einer Lösung von 3 Aequiv. K_2CrO_4 und 1 Aequiv. K_2SO_4 erhalten. Aus dem ersten Anschufs der Auflösung gleicher Aequivalente der beiden Salze fand ich ebenfalls nur an *einem* Krystall das Octaëder o an einem Pol regelmäfsig ausgebildet. Die gefundenen Winkel desselben stelle ich hier mit den Zahlen zusammen, welche Hr. Rammelsberg für die entsprechenden Winkel an den reinen Salzen aus Mitscherlich's Messungen berechnet hat (kryst. Chem. S. 79 und 185):

K_2SO_4 :	$2A = 131^\circ 8'$	$2C = 112^\circ 40'$
Obiges Mischsalz:	$= 131 14$	$112 18$
K_2CrO_4 :	$= 131 38$	$111 42$

Die entsprechenden Axenverhältnisse sind:

K_2SO_4 :	$a : b : c = 0,5727 : 1 : 0,7464$
Mischsalz:	$0,5728 : 1 : 0,7411$
K_2CrO_4 :	$0,5695 : 1 : 0,7297$

Hieraus scheint hervorzugehen, als ob das Axenverhältniß $a : b$ durch Einmischung einer geringen Menge der Chrom-

verbindung noch nicht alterirt worden wäre, während die Verhältnisse $a : c$ und $b : c$ sich bereits beträchtlich den Werthen für das reine K_2CrO_4 genähert hätten. Doch lege ich auf diese, ohne jede Controle dastehenden Messungen von vereinzelter unvollkommenen Krystallen keinen entscheidenden Werth. Aus dem Vorhergehenden folgt, daß man keine Aussicht haben kann, aus Mischungen von diesen beiden Salzen gut meßbare Krystalle zu erzielen. Ueber die chemische Zusammensetzung dieser Mischungen, sowie über ihre Zwillingsverwachsungen behalte ich mir spätere Mittheilungen vor.

Ueber die Formen isomorpher Mischungen überhaupt.

Für die Erforschung der Gesetzmäßigkeit der Abweichungen isomorpher Mischungen von den Formen ihrer Componenten im reinen Zustande liegen bisher nur sehr spärliche Beobachtungen vor. Die einzige Reihe von Mischungen, deren Endglieder in krystallographischer Hinsicht bekannt sind, ist die der rhomboëdrischen Carbonate von Ca, Mg, Fe, Mn, Zk. Bei diesen hat man gefunden, daß die Mischungen mittlere Formen zeigen, welche sich zwischen denen der gemischten Substanzen bewegen; aber schon hier, wo wegen der Einaxigkeit die dynamischen Verhältnisse des Krystalls einfachere sind, scheint keine einfache Beziehung zwischen dem Rhomboëderwinkel und der Zusammensetzung zu bestehen, so daß man etwa aus dem erstern auf die letztere schließen könnte. Freilich sind nur sehr wenig Messungen vorzufinden, von denen bestimmt zu sagen wäre, daß sie dieser oder jener chemisch festgestellten Mischung entsprechen¹⁾. Eine sonderbare Anomalie scheint der Kalk-

- 1) Ueberhaupt ist zu bemerken, daß es noch sehr wenige Mineralien giebt, von denen chemische und krystallographische Untersuchung sicher an genau derselben Substanz angestellt ist. Leider werden so viele Substanzen auf das Sorgfältigste analysirt, ohne daß auf ihre Form ein Werth gelegt wird, und umgekehrt. Entscheidende Thatsachen für diesen Theil der Frage nach der Abhängigkeit der Form vom chemischen Inhalt wird man nur sammeln können, wenn wenigstens dieselben Krystalle (wichtigstens von derselben Stufe oder dem gleichen künstlich erhaltenen

spath von New-Jersey (Sparta) zu bilden, dessen Zusammensetzung $8 \text{CaCO}_3 + \begin{matrix} \text{Mn} \\ \text{Mg} \end{matrix} \left\{ \text{CO}_3 \right\}^1$) und dessen Rhomboëderwinkel $104^\circ 57'$, also noch geringer, als der des reinen Kalkspath, seyn soll, während alle andern Mischungen einen größern haben. Noch andere unregelmäßige Verhältnisse zeigen sich in dieser großen und vielgliedrigen Mineralgruppe: bekanntlich sind die Rhomboëderwinkel für FeCO_3 und MgCO_3 resp. $107^\circ 1'$ und $107^\circ 28'$; die Mischungen beider haben zwar ein mittleres, aber das Rhomboëder des Mesitin's von Traversella ($2\text{MgCO}_3 + \text{FeCO}_3$) ist nach Hrn. Breithaupt $107^\circ 14',7$ und des Magnesitspath von Hall ($12\text{MgCO}_3 + \text{FeCO}_3$) $107^\circ 11',9$, beide kleiner, als bei der Verbindung gleicher Atome MgCO_3 und FeCO_3 , das Pistomesit mit $107^\circ 18'$.

Abgesehen von diesen Anomalien ergibt sich im Allgemeinen das Resultat, daß die Mischung zweier Glieder der besprochenen Gruppe eine krystallographische Form hat, welche zwischen denen ihrer Bestandtheile liegt, und dieses Gesetz hat man auf alle isomorphen Mischungen ausgedehnt.

Von andern natürlich vorkommenden Verbindungen dieser Art, wobei von regulär krystallisirenden selbstverständlich ganz abzusehen ist, wären weiter zu erwähnen die Ca und Sr haltigen Schwerspathe, die Mittelglieder zwischen dem lichten und dunkeln Rothgiltigerz, ferner die wichtige Gruppe der Feldspäthe, über deren Constitution neuerdings so wichtige Untersuchungen angestellt worden sind. Es ist hier nicht der Ort, weiter auf diesen Gegenstand einzugehen, um so mehr, als bei dem jetzigen Stand der Untersuchungen aus den oben erörterten Gründen zu wenig Material da seyn würde, um gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen den

Anschluß) gemessen, ihre physikalischen Eigenschaften (spec. Gew., opt. Verh.) bestimmt und sie schließlich der Analyse unterworfen werden. Wie schwer, ja oft unmöglich ist es, zu entscheiden, ob es dieselbe Varietät war, die ein Mineralog gemessen und ein Chemiker analysirt hat, wenn auch der Name des Fundortes derselbe ist!

1) S. Rammelsberg, Mineralchemie, S. 209.

Aenderungen der Form und denen der chemischen Zusammensetzung nachzuweisen. Zur Erforschung dieses für die ganze Lehre von der Isomorphie so wichtigen Zusammenhanges bieten sich zunächst die künstlich darstellbaren Gemische von isomorphen Salzen dar, indem es möglich ist, von diesen, wenigstens in den meisten Fällen, eine beliebig grofse Reihe der verschiedensten Verhältnisse der Mischung darzustellen, also eine grofse fortlaufende Reihe zu untersuchen, während diejenigen Mischungsreihen, die wir in der Natur finden, immer sehr grofse Sprünge und Lücken zeigen. Auf der andern Seite tritt aber eine Schwierigkeit bei künstlichen Salzen der krystallographischen Erforschung entgegen, die häufige Unvollkommenheit der erhaltenen Krystalle.

In seiner wichtigen Arbeit: »über das Verhältnifs, in welchem isomorphe Körper zusammenkrystallisiren, und den Einfluss desselben auf die Form der Krystalle« (Pogg. Ann. Bd. 91, S. 321 f.) theilt Hr. Rammelsberg neben den chemischen Untersuchungen der Mischkrystalle auch einige Messungen solcher mit, die ich hier hervorheben will:

An der Mischung $\left. \begin{matrix} \text{Mg} \\ \text{Zk} \end{matrix} \right\} \text{SO}_4 + 7 \text{ aq.}$ (gleiche Atome) fand er $p:p = 89^\circ 30'$, während am Bittersalz und Zinkvitriol $p:p$ resp. $89^\circ 26'$ und $88^\circ 53'$. Die Mischsalze von Eisenvitriol und Bittersalz von der Form des erstern zeigen keine bedeutenden Abweichungen von jenem, auch liefse sich nicht entscheiden, ob dieselben nach der Seite des isomorphen Mg salzes liegen, da man Letzteres bisher nur in der zweigliedrigen Krystallform kennt. Ebenso verhält es sich mit Mischungen von Mangan- und Zinkvitriol. Bei den aus der Lösung von 4 At. Kupfervitriol und 1 At. Eisenvitriol erhaltenen blauen Krystallen von der Form des erstern, welche 18 At. Cu auf 1 Fe enthielten, weicht der gefundene Winkel $p:a$ um 1° von dem für den reinen Kupfervitriol berechneten ab. Endlich hat Hr. V. v. Lang (Sitzungsber. d. Wiener Ak. math. nat. Kl. 1858, Bd. 31, S. 85 f.) Krystalle der Mischung $(\frac{10}{11} \text{ K} + \frac{1}{11} \text{ Am})_2 \text{SO}_4$ untersucht und gefunden, dafs ihr Axenverhältnifs

$$a : b : c = 0,5700 : 1 : 0,7476 \quad (c : a = 1,312)$$

während das von

$$K_2SO_4 \quad a : b : c = 0,5727 : 1 : 0,7464 \quad (c : a = 1,303)$$

$$Am_2SO_4 \quad = 0,5643 : 1 : 0,7310 \quad (c : a = 1,292)$$

Es liegt also bei jener Mischung nur eines der Axenverhältnisse zwischen den entsprechenden des K_2SO_4 und Am_2SO_4 , die beiden andern außerhalb dieser Gränzen. Doch ist für diesen Fall zu bemerken, daß von mehreren hundert Krystallen nur zwei, welche keine Zwillingbildung zeigten, zur Messung benutzt werden konnten, und die nicht unerheblichen Abweichungen mehrerer der gemessenen Werthe von den berechneten (s. a. a. O.) zeigen, daß auch diese beiden Krystalle nicht besonders regelmäßig ausgebildet waren. Daraus ist jedoch nicht zu folgern, daß überhaupt isomorphe Mischungen weniger regelmäßig krystallisirt seyen, als die einfachen Salze, vielmehr ist dieser Umstand einer Eigenschaft der ganzen isomorphen Gruppe des schwefelsauren und chromsauren Kaliums usw. zuzuschreiben, bedingt durch deren außerordentliche Neigung zur Zwillingbildung. Es ist bei allen Substanzen, welche jener Gruppe angehören, äußerst schwierig, unter den an und für sich schon sehr seltenen einfachen Krystallen solche zu finden, deren Flächen nicht schwach gebrochen seyen, und somit anzeigen, daß die Krystalle aus verschiedenen nicht genau parallelen Individuen bestehen. Vergl. oben den Abschnitt: Mischungen von schwefelsaurem und chromsaurem Kalium.

Die soeben zusammengestellten Angaben, sowie die im Verlauf dieser Arbeit ausgeführten Untersuchungen sind natürlich nur lückenhafte Vorarbeiten für die Beantwortung einer Frage, die sich etwa in folgender Form aufwerfen ließe:

»Wenn eine Substanz A_1 in einem Krystallsystem, dessen drei Axen zu einander in einem irrationalen Verhältniß stehen (rhombisch, monokl. oder triklin.) mit dem Parameterverhältniß $a_1 : 1 : c_1$ krystallisirt, eine andere Substanz A_2 , der ersten isomorph mit dem sehr ähnlichen Axenverhält-

nifs $a_2 : 1 : c_2$; — ist die Einwirkung, welche die Beimischung eines gewissen Anthells von A_2 zu A_1 auf die Dimensionen des entstehenden Krystalls ausübt, in den drei Axen proportional ihrer relativen GröÙe wirkend? Wäre dies der Fall, so müÙte z. B. ein Mischkrystall von der Zusammensetzung $A_1 + \frac{1}{3}A_2$ (d. h. 3 At. $A_1 + 1$ At. A_2 , wenn A_1 und A_2 zugleich die Atomgewichte bezeichnen) folgendes Axenverhältnifs haben

$$a_2 : 1 : c_2 = \left(a_1 + \frac{a_2 - a_1}{4}\right) : 1 : \left(c_1 + \frac{c_2 - c_1}{4}\right);$$

allgemein: der Zusammensetzung $A_1 + n A_2$ würde entsprechen das Axenverhältnifs

$$\left(a_1 + \frac{n(a_2 - a_1)}{n+1}\right) : 1 : \left(c_1 + \frac{n(c_2 - c_1)}{n+1}\right)$$

oder: äufsert sich die Wirkung der Beimischung in den drei relativ irrationalen Axen nicht proportional, in complicirter, anscheinend unregelmäßiger Weise?*

Dafs das Erstere der Fall sey, ist, wie ich gezeigt habe, noch an keiner Substanz streng nachgewiesen; das Zweite scheint durch die Untersuchungen, die ich hier mitgetheilt habe, wahrscheinlicher gemacht zu werden, doch wird es zur Entscheidung dieser Frage noch zahlreicher umfassenderer Arbeiten bedürfen.

Optische Untersuchungen.

1) $KClO_4$, überchlorsaures Kalium.

Die Ebene der optischen Axen ist, wie die Untersuchung ergab, die Basis, und liegen dieselben ungefähr so, wie im Folgenden, im Ammoniumsalz. Man erblickt ein Ringssystem mit dem dazu gehörigen Hyperbelzweig, wenn man eine durch zwei gegenüberliegende Prismen (p)-Flächen gebildete natürliche Platte unter dem Polarisationsapparat etwas neigt. Aus der Richtung dieser Neigung ergibt sich, dafs die Axen im Innern des Krystalls etwa den Seiten der rhomb. Basis parallel gehen. Die Krystalle sind, obgleich äufserlich vorzüglich glattflächig und schön ausgebildet, in ihrem Kern fast immer ein Aggregat kleiner dünner Prismen,

so daß eine gut durchsichtige compacte Schicht eine zweite umhüllt, welche von aussen schon durch ihr seidenglänzendes Aussehen zeigt, daß sie aus zarten fasrigen Individuen zusammengesetzt ist. Dieser Umstand und die große Zerbrechlichkeit der Substanz überhaupt, verbunden mit ihrer leichten Spaltbarkeit, gestatteten nicht, gute Platten nach den Mittellinien und senkrecht auf die Axen zu schleifen. Doch zeigte ein nach der Basis tafelartiger Krystall deutlich, daß der Charakter der Doppelbrechung positiv sey (s. das Ammoniumsalz).

2) Am Cl O_4 , überchlorsaures Ammonium.

Dieses Salz zeichnet sich vor dem Kalisalz dadurch aus, daß man es leicht in völlig wasserhellen, wenn auch nur kleinen Krystallen, die sich sehr gut schleifen lassen, erhalten kann. Die Basis ist die Ebene der optischen Axen, ihr Winkel etwa 70° . Dispersion deutlich $\rho < v$.

Ein natürliches Prisma zeigt beim Neigen um etwa 10° ein Ringsystem, und schleift man an einem solchen zwei gegenüberliegende p Flächen dertart ab, daß die beiden neu-entstandenen parallelen Flächen der Platte nahezu senkrecht stehen auf den beiden übrig bleibenden natürlichen p Flächen des Krystalls, so erhält man das Bild der optischen Axe in der Mitte des Gesichtsfeldes des Instruments, folglich liegt diese optische Axe annähernd parallel p . Auf diese Art wurde der oben angeführte approximative Axenwinkel bestimmt. Die Dispersion wurde durch die farbigen Säume der Hyperbeln (bei gekreuzten Polarisationssebenen) erkannt (s. Des Cloiseaux, über die Anwendung des Polarisationsmikr. usw. Pogg. Ann. Bd. 126).

Die Bestimmung des Charakters der Doppelbrechung wurde nach der sehr brauchbaren Compensationsmethode mit einer genügend dicken, senkrecht gegen die Hauptaxe geschnittenen Quarzplatte ausgeführt (vergl. Grailich, krystallographisch-optische Untersuchungen, Wien und Olmütz 1858, S. 44 f.). Die Doppelbrechung ist positiv, d. h. die Krystallaxe b , die Halbirende des spitzen Winkels der op-

tischen Axen, ist die Axe kleinster Elasticität, a die größte, die Verticale die mittlere. Nimmt man die Bezeichnung, welche Grailich in seinem oben angeführten ausgezeichneten Werke vorschlägt, an und bezeichnet man die drei Elasticitätsaxen mit a , b , c (ihrer Gröfse nach) und ordnet sie in der Reihenfolge, wie sie der größten, mittlern und kleinsten Krystallaxe (bei uns b , a , c) entsprechen, so erhält man das Schema

$$\begin{array}{c} c, a, b. \\ + \end{array}$$

Nachtrag. Nach Vollendung der Arbeiten, welche den Gegenstand dieser Abhandlung bilden, erhielt das hiesige physikalische Cabinet ein aus der Werkstätte von Soleil in Paris hervorgegangenes Instrument zur directen Messung der optischen Axenwinkel, von der Construction, welche Hr. Des Cloiseaux angegeben und in diesen Ann. Bd. 126 (*über die Anw. d. Polaris. mikr.* usw.) beschrieben hat. Da von den drei untersuchten Salzen nur das überchlors. Ammonium gute Platten zu schleifen erlaubt, so stellte ich mit dem genannten Instrument, dessen Benutzung mir durch die Freundlichkeit des Hrn. Magnus ermöglicht wurde, eine neue und ausführlichere Untersuchung desselben an.

Zur Messung des Axenwinkels in Oel wurde fast farbloses gebleichtes Mohnöl verwendet, dessen Brechungsindex, wie folgt, bestimmt wurde:

$$\begin{aligned} n &= 1,4757 \text{ Lithiumlinie,} \\ &= 1,4794 \text{ Natriumlinie,} \\ &= 1,4859 \text{ Thalliumlinie,} \\ \text{Temp. } t &= 12^{\circ},5 \text{ C.} \end{aligned}$$

Eine Platte von Am Cl O_4 , genügend senkrecht zur ersten Mittellinie geschliffen, gab als Mittel von zwei Messungsreihen¹⁾ den scheinbaren Winkel in Luft

1) Ueber die Methode der Messung s. Des Cloiseaux a. a. O. Da eine einzelne Einstellung wegen der Breite der dunkeln Hyperbel nur etwa auf 1° genau ist, wurde jeder Hyperbelzweig der Reihe nach auf eine Anzahl der Striche des Glasmikrometers eingestellt, die Ablesungen auf den mittelsten Strich reducirt und dann das Mittel genommen. Das benutzte Licht war gewöhnliches weißes.

$$2E = 112^{\circ} 0'$$

$$\text{und } 112^{\circ} 27'$$

Dieselbe Platte in Oel untersucht, ergab den spitzen Winkel der optischen Axen in Oel:

$$\text{im Mittel } 2H_e = 68^{\circ} 12'$$

Eine zweite Platte, senkrecht zur Halbirenden des stumpfen Winkels der Axen geschliffen, lieferte den stumpfen Winkel in Oel:

$$2H_o = 112^{\circ} 55'.$$

In Luft können die austretenden Axen von dieser Platte nicht mehr gemessen werden.

Bezeichnet man nun, wie oben schon geschehen, mit E den halben scheinbaren Axenwinkel in Luft, mit H_e und H_o die Winkel, welche die Axen resp. mit der ersten und zweiten Mittellinie in Oel bilden, mit V_e und V_o die wahren innern Winkel der optischen Axen, endlich mit n den Index des Oels und mit β den mittlern Brechungs exponent der Substanz, so gelten bekanntlich folgende Gleichungen:

$$\sin V_e = \frac{n}{\beta} \sin H_e; \quad \sin V_o = \frac{n}{\beta} \sin H_o;$$

und da $\sin V_o = \cos V_e$, so ist:

$$\text{tg } V_e = \frac{\sin H_e}{\sin H_o}.$$

Aus den gefundenen Werthen folgt hiernach für den wahren Winkel der optischen Axen im überchlorsauren Ammonium:

$$2V_e = 67^{\circ} 51',$$

für den mittleren Brechungsindex derselben Substanz:

$$\beta = 1,486.$$

Aus der Messung des Winkels in Oel läßt sich der scheinbare Winkel in Luft berechnen nach der Gleichung

$$\sin E = n \sin H_e.$$

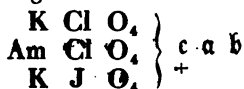
Dies ergibt den Werth $2E = 112^{\circ} 2'$ (vergl. den durch directe Messung gefundenen Werth).

3) KJO_3 , überjodsaures Kalium.

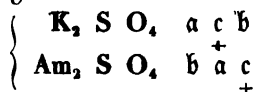
Vom überjods. Kalium, welches Hr. Rammelsberg dargestellt und als isomorph mit dem KClO_4 erkannt hat,

standen mir durch dessen Güte eine Anzahl Krystalle zur Verfügung. Obgleich dieselben sehr klein sind (etwa 1^{mm}), so war es doch möglich nachzuweisen, daß die Ebene der optischen Axen und der Charakter der Doppelbrechung dieselben seyen, wie bei den beiden vorigen Salzen, nur ist der Winkel der optischen Axen höchstens 60 bis 70°.

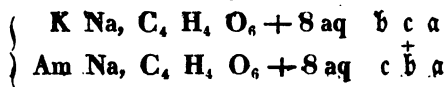
Es liegt uns also hier eine isomorphe Gruppe vor, deren optische Orientirung und Charakter völlig der gleiche ist; die Salze haben das gemeinsame Axenschema:



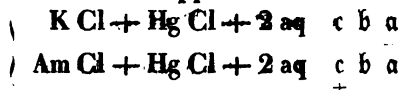
Die vollständige optische Isomorphie, wenn man es so nennen darf, findet sich bekanntlich nicht bei allen krystallographisch isomorphen Substanzen. Es ist hier an diejenigen Kalium- und Ammoniumsalze zu erinnern, welche bereits in optischer Hinsicht untersucht sind, und auf deren interessantes Verhalten schon Grailich (Kryst.-opt. Unters.) in seiner Zusammenstellung isomorpher Gruppen in Bezug auf optische Verhältnisse hingewiesen hat. So besitzen die Sulphate dieser beiden Basen trotz ihrer Isomorphie verschiedene Orientirung ihrer Elasticitätsaxen. Ihr Schema ist:



Ebenso ist es bei den Seignettesalzen:



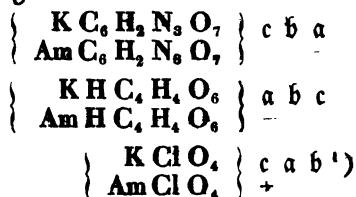
Von geringerer Wichtigkeit würde eine nur in dem Charakter der Doppelbrechung sich ausdrückende Verschiedenheit seyn, wie bei der Gruppe



weil bei zweiaxigen Substanzen dieser nur davon abhängt, ob der Werth der mittleren Elasticität näher an dem der

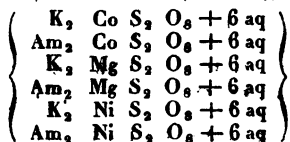
größten oder dem der kleinsten liegt. Das Eintreten von Am für K scheint also trotz der geometrischen Isomorphie der beiden Verbindungen in vielen Fällen eine verschiedene optische Orientirung zu bedingen.

Die Gruppen, in denen dies jedoch nicht der Fall, welche neben gleicher optischer Orientirung auch gleichen Charakter der Doppelbrechung besitzen, sind nach den bisherigen Untersuchungen folgende:



Die erste Gruppe, die entsprechenden Salze der Pikrinsäure, nach Hrn. V. v. Lang (Unters. üb. d. phys. Verh. kryst. Körper, 2. Reihe; Sitzungsber. d. W. Akad. math. nat. Kl. 1858 unter No. 96 u. 97), die sauren weinsäuren Kalium- und Ammoniumverbindungen nach demselben (siehe dessen neueste Mittheil. ebenda 2. Abth. Märzheft 1867). A. a. O. weist Hr. v. Lang darauf hin, daß das Aequivalent der gemeinsamen Bestandtheile bei den sauren weinsäuren Salzen 176 betrage, und damit die optische Gleichheit zusammenhängen könne, während bei den optisch verschiedenen Sulphaten jenes Aequivalent nur 80 betrage. Dagegen lassen sich allerdings die Seignettesalze anführen, deren gemeinschaftliche Bestandtheile das Aequivalent 171

1) Außerdem könnte man noch erwähnen die isomorphe Gruppe



für welche die Untersuchungen von Sénarmont, Des Cloiseaux und Heufser nachgewiesen haben, daß bei allen die Axen in derselben Ebene liegen und ihre Mittellinien mit bestimmten Richtungen des Krystalls wenig verschiedene Winkel machen (vergl. Des Cloiseaux. *Ann. d. min. V. Sér. T. XI, p. 316 f. u. T. XIV. p. 387 f.*)

Poggendorff's Annal. Bd. CXXXIII.

(mit dem Krystallwasser 315) haben, und denen doch optisch verschiedene Orientirung zukommt, während die überchlorsäuren nur die Atomgruppe $\text{Cl O}_4 = 99,5$ gemein haben und optisch gleich sind.

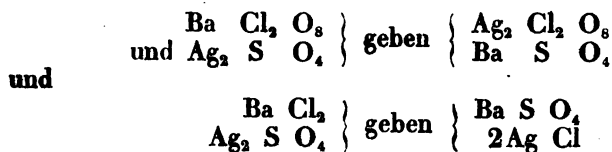
Chemische Darstellungen.

Zur Darstellung des überchlorsauren Baryums, aus welchem sich durch Wechselzersetzung mit den schwefelsäuren Salzen die meisten übrigen überchlorsauren darstellen lassen, empfahl sich nach mannigfachen Versuchen folgende Methode:

Man kocht das fein gepulverte Kaliumsalz (dargestellt nach dem Serullas'schen Verfahren durch Schmelzen von K Cl O_3) 10 bis 15 Min. lang mit Kieselfluorwasserstoffsäure, decantirt die Lösung von überschüssiger letzterer und von freier Ueberchlorsäure von dem entstandenen $\text{K}_2 \text{Si F}_6$ ab und wäscht letzteres Salz, welches sehr viel Säure zurückhält, öfters mit Wasser aus. Das verdünnte Gemisch beider Säuren neutralisirt man mit Ba C O_3 . Die Flüssigkeit enthält nun gelöst $\text{Ba Cl}_2 \text{ O}_8$, etwas Ba Cl_2 und geringe Mengen der schwerlöslichen Salze $\text{K}_2 \text{Si F}_6$ und Ba Si F_6 , endlich Kieselsäure, welche immer in der Kieselflußsäure vorhanden ist. Zur Entfernung dieser Stoffe dampft man das Ganze mit dem Niederschlag von Ba Si F_6 zur Trockne und zieht das überchlorsaure Baryum durch Alkohol aus. Beim Kochen des Kaliumsalzes mit Kieselflußsäure scheint ein kleiner Theil der frei gewordenen Ueberchlorsäure zerlegt zu werden, woher der oben angeführte Gehalt der mit Ba C O_3 neutralisirten Lösung an Ba Cl_2 herrührt. Von demselben geht durch die Auflösung des $\text{Ba Cl}_2 \text{ O}_8$ in Alkohol nur ein kleiner Theil in letztere über, den man leicht durch Zusatz von Ag Cl O_4 -Lösung entfernen kann:



Das überchlors. Silber stellt man sich aus der Chlorbaryum haltigen Lösung des überchlorsauren Baryums dar, indem man so lange Lösung von schwefels. Silber zufügt, als noch ein Niederschlag entsteht:



Versuche der Darstellung mit Hilfe der Destillation der erhaltenen unreinen Säure gaben immer einen verhältnissmässig grossen Verlust, wegen der theilweisen Zersetzung der Ueberchlorsäure.

Aufser den bekannten Salzen wurde durch Wechselsetzung mit Nickelvitrinol das Nickelsalz dargestellt. Dasselbe ist jedoch, wie die meisten übrigen, zerfliesslich, und sehr leicht löslich in Alkohol.

Es wurde ferner der Versuch gemacht, *Doppelsalze* der Ueberchlorsäure mit denjenigen Basen darzustellen, welche zur Bildung von solchen geneigt sind. So wurde eine Lösung des Salzes $\text{Am Mg, S}_2\text{O}_8 + 6\text{aq}$ mit überchlorsaurem Baryum umgesetzt, jedoch schied sich, nachdem der BaSO_4 abfiltrirt war, aus der eingedampften Lösung nur das schwerer lösliche Ammoniumsalz in langen Nadeln, ausgedehnt nach der Krystallaxe *b* (s. die kryst. Unters.) aus, durch eingeschlossene Mutterlauge verunreinigt mit ein wenig Mgsalz. Aehnliche negative Resultate wurden erhalten bei der versuchten Darstellung der Doppelsalze von Am Cl O_4 mit $\text{Fe Cl}_2 \text{O}_6$ und $\text{Ni Cl}_2 \text{O}_6$.

Endlich ist zu erwähnen, dass einige Versuche angestellt wurden, alkalische *basische* Salze der Ueberchlorsäure darzustellen, jedoch ohne dass es gelang, dergleichen zu erhalten. Diefs erscheint um so merkwürdiger, als die ihr analog zusammengesetzte und in manchen Verbindungen isomorphe Ueberjodsäure eine so bedeutende Neigung zur Bildung basischer Salze besitzt, dass es von manchen Basen sehr schwierig erscheint, neutrale Salze zu erhalten. Bei den erwähnten Versuchen mit überchlorsauren Salzen ergab sich unter Anderem, dass das KClO_4 in wässriger Kalilauge äusserst wenig löslich ist.

Von den krystallographisch untersuchten Substanzen

wurde das Am Cl O_4 ¹⁾ durch Umsetzen von $\text{Ba Cl}_2 \text{ O}_8$ mit $\text{Am}_2 \text{ SO}_4$ dargestellt, das Am Mn O_4 mittelst Ag Mn O_4 (scheidet sich aus einer gemischten Lösung von K Mn O_4 und Ag N O_3 in Krystallen aus), welches in Auflösung mit Am Cl zusammengerieben wird (Mitscherlich, Pogg. Ann. Bd. 25).

Schließlich liegt mir noch die angenehme Pflicht ob, meinen verehrten Lehrern, den HH. G. Magnus, C. Rammelsberg und G. Rose, welche theils die ihnen untergebenen wissenschaftlichen Institute und Apparatsammlungen mir zu benutzen erlaubten, theils mich durch ihren wohlwollenden Rath unterstützten, meinen besten Dank hierdurch auszudrücken.

II. Ueber Darstellung künstlicher Leuchtsteine; von Dr. A. Forster.

(Schluß von S. 121).

4. Ausgehend von kohlensaurem Strontian.

Glüht man kohlensauren Strontian in einem Platintiegel mit Schwefel, so erhält man ein Produkt, welches beim Uebergießen mit Salzsäure reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff entbindet. Man kann sich den chemischen Vorgang durch die Gleichung

$$4\text{Sr O} \cdot \text{CO}_2 + 4\text{S} = 3\text{Sr S} + \text{Sr O} \cdot \text{SO}_3 + 4\text{CO}_2$$
 ausgedrückt denken.

Der Rückstand im Tiegel ist nun ein sehr guter Leuchtstein, den wir uns, nach obiger Glühung, als ein Gemenge

- 1) Dasselbe hat die Eigenschaft, auf Platinblech erhitzt, eine beträchtliche Menge Chlor neben Salmiakdämpfen zu entwickeln. Es verhält sich also anders als das Kallumsalz. Wahrscheinlich zerfällt nur ein Theil in $\text{NH}_4 \text{ Cl}$ und 2O^2 , ein anderer aber entläßt das Cl, indem die Atomgruppe NH_4 , welche dasselbe gebunden haben würde, ihrerseits ebenfalls zersetzt wird.

von 3 Aeq. Schwefelstrontium mit 1 Aeq. schwefelsaurem Strontian zu denken haben. Wenn ich auch nicht glaube, daß die Formel quantitativ genau die Zusammensetzung des Rückstandes angiebt, indem wohl in allen Fällen mehr oder weniger kohlensaurer Strontian unzersetzt bleibt, so dürfte sie doch mindestens approximativ richtig seyn.

Zur Herstellung künstlicher Leuchtsteine durch Glühen von kohlensaurem Strontian mit Schwefel kann man ein beliebiges käufliches Präparat anwenden, ja ein solches giebt oft viel bessere Resultate als chemisch reiner kohlensaurer Strontian. Aus einem selbst gefällten Präparate erhielt ich oft sehr mittelmäßige Leuchtsteine, während ein käufliches Salz aus einem kleinen Materialladen in Wiesbaden, welches so unrein war, daß es sich nicht einmal in Salzsäure vollkommen löste, sondern, 0,81 Proc. unlöslichen Rückstand hinterließ, einen glänzend *grün* leuchtenden Stein gab.

Nach dieser Methode habe ich stets nur *grüne* Leuchtsteine erhalten, mit Ausnahme von einigen *blauen*, die ich aus einem kleinen Reste kohlensauren Strontians erhielt, dessen Darstellungsweise ich nicht ermitteln konnte. Es ist mir später niemals mehr gelungen, blaue Leuchtsteine aus kohlensaurem Strontian zu erhalten, trotzdem ich genau dieselben Umstände herzustellen bemüht war, unter welchen ich die wenigen blauen erhalten hatte. In runder Summe mag sich die Anzahl der Versuche, welche ich zu diesem Zwecke mit den verschiedensten Präparaten anstellte, auf etwa 70 belaufen, und immer erhielt ich wieder grüne Leuchtsteine.

Gehen wir nun zur Darstellungsmethode über.

Nicht jeder kohlensaure Strontian giebt gleich gute Resultate, wenn auch im Allgemeinen die meisten im Handel vorkommenden Sorten hierzu geeignet sind. Man muß eben verschiedene derartige Präparate versuchen, um das für unseren Zweck beste herauszufinden. Die Darstellung im Kleinen nach irgend einer Fällungsmethode mit kohlensaurem Ammon, — Kali, — oder Natron kann ich nicht empfehlen, da sie mir stets ungenügende Resultate ergeben hat.

Die besten Leuchtsteine erhielt ich aus dem oben ange-

föhrt kohlensauren Strontian aus der Materialhandlung von Glaser in Wiesbaden, und aus einem Salze aus der chemischen Fabrik von Henner u. Comp. in Wyl.

Nachdem ich die günstigsten Zeitverhältnisse des Glühens ermittelt hatte, untersuchte ich, ob die Anwendung von gepulvertem Stangenschwefel, Schwefelblumen, oder gefällttem Schwefel einen Einfluss übe, und fand nach übereinstimmenden Resultaten, daß sich die Anwendung von gefällttem Schwefel am meisten empfehle. Steht solcher nicht zur Verfügung, so pulvere man in einer Porcellanreischale käuflichen Stangenschwefel; erst in dritter Linie, wenn die beiden ersten Präparate nicht vorhanden seyn sollten (ein kaum denkbarer Fall!), wende man Schwefelblumen an.

Aus der größern Reihe von Versuchen führe ich folgende Belege an:

Versuch 19. Ein Theil kohlensaurer Strontian von Henner wurde mit einem Theil gefällttem Schwefel in einer Porcellanreischale innig vermischt und von diesem Gemenge 7,5 Grm. in einem Platintiegel 15 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die erkaltete Masse erschien gelblich-weiß und leuchtete sehr schön grün.

Versuch 20. Gleiche Theile desselben kohlensauren Strontians und Schwefelblumen wurden eben so innig vermischt. Eine annähernd gleiche Menge hiervon wie in Versuch 19 wurden eben so lange und unter gleichen Umständen geglüht. Das Aussehen der erkalteten Masse war wie in Versuch 19, doch leuchtete sie viel weniger schön.

Versuch 21. An Stelle der Schwefelblumen wurde gepulverter Stangenschwefel verwendet. Im Uebrigen wurde genau so verfahren wie in Versuch 19. Die Masse zeigte das gleiche Aussehen und leuchtete beinahe eben so schön wie die in Versuch 19.

Vergleicht man die drei Röhren neben einander, so folgen sie, in Beziehung auf Intensität, in der Reihenfolge 19, 21, 20. Der Unterschied zwischen 19 und 21 war übri-

gens sehr gering, in einigen andern Fällen kaum zu bemerken.

Was nun die Art des Glühens betrifft, so ist es rathsam, die Flamme nicht sofort in ihrer grössten Wirkung anzuwenden, sondern zuerst kurze Zeit sehr gelinde, d. h. zum nicht sichtbaren Glühen des Tiegelbodens, zu erhitzen, dann erst die Flamme zu ihrer grössten Höhe zu steigern und schliesslich noch kurze Zeit das Gebläse anzuwenden.

Ich habe mich durch wiederholte Versuche überzeugt, dass man auch ohne Anwendung des Gebläses Leuchtsteine erhält, welche noch gut zu nennen sind, dass aber die kurze Anwendung des Gebläses ihnen einen Glanz und ein Feuer ertheilt, welches ohne dasselbe nicht erreicht wird.

Um die Dauer und Art des Glühens zu finden, welche die besten Leuchtsteine liefert, stellte ich eine grosse Reihe von Versuchen an, welche ergaben, dass man das Glühen am zweckmässigsten folgendermaassen leitet: zuerst befestigt man den Tiegel so hoch über einer kleinen Flamme, dass der Tiegelboden noch nicht in sichtbares Rothglühen kommt.

Bei dieser Temperatur verflüchtigt sich schon der grösste Theil des überflüssigen Schwefels. Hat dieses Erhitzen 5 Minuten gedauert, so lässt man 25 Minuten die Flamme in ihrer höchsten Heizungsfähigkeit auf den Tiegel einwirken und lässt schliesslich noch ein 5 bis 6 Minuten langes Glühen über dem Gebläse folgen. Es darf wohl kaum bemerkt werden, dass die verschiedenen Erhitzungen *unmittelbar* auf einander folgen müssen, ohne dass der Tiegel inzwischent Zeit gewinnt, sich abzukühlen.

Um eine Uebersicht zu geben, müfste ich hier die ganze lange Versuchsreihe, welche zu dieser Regel geführt hat, anführen; ich unterlasse dies jedoch, um nicht zu sehr zu ermüden.

Es blieb noch übrig, das beste Mengeverhältniss des Schwefels zum kohlensauen Strontian festzustellen.

Die Formel:

$4\text{SrO}, \text{CO}_2 + 4\text{S} = 3\text{SrS} + \text{SrO}, \text{SO}_2 + 4\text{CO}_2$
verlangt auf 1 Aeq. kohlensauen Strontian 1 Aeq. Schwe-

fel oder auf 73,75 Theile kohlensauren Strontian 16 Theile Schwefel, d. i. in abgerundeter Zahl das Verhältniß 5 : 1.

Da man aber annehmen muß, daß viel Schwefel verdampft ohne gewirkt zu haben, so wird man natürlich einen Ueberschuß von Schwefel anwenden.

Ich habe nun folgende Verhältnisse geprüft:

Kohlensaurer Strontian : Schwefel

1	:	0,5	I,
1	:	1	II,
1	:	2	III,

und gefunden, daß die GröÙe des Schwefelüberschusses, so lange sie nicht unter Verhältniß I sinkt, von keinem Belang ist. Hiermit wären alle Verhältnisse gegeben und ich fasse sie zusammen in die Vorschrift:

Man mische in einer Porcellanreibschale einen Theil käuflichen kohlensauren Strontian mit 0,75 Theilen gefälltem oder gepulvertem Schwefel. Von der innigen Mischung glühe man 6 bis 7 Grm. in einem Platintiegel zuerst 5 Minuten sehr gelinde (siehe oben), dann 25 Minuten über einer guten Lampe, endlich 5 Minuten über dem Gebläse.

Der erkaltete Tiegelrückstand gehört zu den besten Leuchtsteinen, welche man darstellen kann; er strahlt in prächtig *grünem* Lichte, welches sich von dem Grün der aus unterschwefligsaurem Strontian erhaltenen Leuchtsteine durch die gesättigte Farbe unterscheidet. Vergleicht man ihn mit jenen, so erscheint er *smaragdgrün*'), während jene eine mehr *hellgrüne* Farbe zeigen.

Ich empfehle seine Darstellung besonders, weil sie kaum mißglücken kann und die dazu nöthigen Materialien sehr leicht beschafft werden können.

Die Darstellung in dünnwandigen Porcellantiegeln giebt auch Leuchtsteine, welche aber in Bezug auf Lichtstärke mit den in Platintiegeln dargestellten gar nicht verglichen werden können. Nimmt man einen Windofen zu Hilfe, so kann man auch in Porcellantiegeln gute derartige Leucht-

1) Daß es möglich ist, auch *blaue* Leuchtsteine nach dieser Methode zu erhalten, habe ich oben schon angeführt.

steine darstellen, indessen fallen sie doch nicht so schön aus wie diejenigen, welche man bei Anwendung der vorhin beschriebenen Methode erhält.

Aus reinem, weißem Strontianit kann man nach dieser Methode auch Leuchtsteine darstellen, jedoch empfehle ich dieselbe nicht, da die erhaltenen Steine nur sehr geringe Lichtintensität besitzen, wie die beiden folgenden Versuche zeigen.

Versuch 22. Sehr reiner, weißer, krystallisirter Strontianit wurde in einem Achatmörser zu Pulver zerrieben und dasselbe mit einem gleichen Gewichte pulverisirtem Stängenschwefel gemischt.

10 Grm. dieser Mischung wurden in einem Platintiegel 5 Minuten gelinde, dann 20 Minuten über einer guten Lampe, endlich 5 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die erkaltete Masse erschien weiß, feinpulverig und leuchtete *ziemlich unbedeutend grün*.

Versuch 23. 6 Grm derselben Mischung wurden in einem kleinen Platintiegel 25 Minuten über einer guten Lampe geglüht. Nach dem Erkalten zeigte sich die Masse weiß, feinpulverig und leuchtete *sehr schlecht grün*.

5. Ausgehend von kaustischem Strontian.



Die Erlangung von geeignetem kaustischen Strontian hat nicht unbedeutende Schwierigkeiten, so daß ich von dieser Methode künstliche Leuchtsteine darzustellen ganz absehen möchte; der Vollständigkeit halber theile ich jedoch meine Erfahrungen hierüber mit.

Was die Beschaffung von kaustischem Strontian betrifft, so habe ich denselben zuerst aus dem kohlen-sauren Salze, durch Glühen in einem Windofen, darzustellen versucht. Es ist mir auf diesem Wege niemals gelungen, ein von Kohlensäure freies Präparat zu erhalten.

Versuch 24. Etwa 30 Grm. reiner kohlen-saurer Strontian wurden in einem kleinen Porcellantiegel in einem gut ziehenden Windofen eine halbe Stunde lang heftig geglüht.

Nach dem Erkalten erschien der Glührückstand zu grösseren und kleineren kugelförmigen Stückchen, von schwach bläulicher Farbe, zusammengesintert. Mit Salzsäure übergossen, entwickelte derselbe noch ziemlich viel Kohlensäure. Er wurde mit der ungefähr gleichen Menge gefällten Schwefels gemischt, und von dieser Mischung etwa 10 Grm. in einem Platintiegel 25 Minuten über einer guten Lampe, dann 8 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die erkaltete Masse war zusammengesintert, hellgrau und leuchtete *müßig gut bläulich* und *grün*.

Versuch 25. In einem Windofen, dessen Wirkung durch die Anwendung eines Gebläses noch bedeutend gesteigert wurde, glühte ich reinen kohlensauren Strontian in einem mittleren Porcellantiegel. Die Hitze steigerte sich so hoch, daß ein Dreieck von halbzöllig dicken Eisenstäben in welchem der Tiegel ruhte, abschmolz. In Folge dessen fiel der Tiegel auf den Boden des Ofens, wo er zerbrach. Eine sehr kleine Menge des gebrannten Strontians konnte noch gerettet werden; diese war fest an den Tiegelboden angeschmolzen und hatte so wahrscheinlich das vollkommene Zerfallen des untern Theiles des Tiegels verhindert. Mit Schwefel gemischt wurde sie in einem Platintiegel 30 Minuten über einer guten Lampe und 3 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die erkaltete Masse war geschmolzen grauweiß und leuchtete *ziemlich gut hellblau*.

Da die Beschaffung von Aetzstrontian aus kohlensaurem Strontian zu viel Schwierigkeiten verursachte, so ging ich von krystallisirtem Strontianhydrat aus, welches leicht von jeder chemischen Fabrik bezogen werden kann.

Versuch 26. *Strontiana hydr. cryst.* von Henner u. Comp. wurde zur Entwässerung in einem hohen, bedeckten Porcellantiegel über einer sehr starken Gasflamme geglüht. Unter heftigem Entweichen von Wasserdampf schmolz die Substanz zu einer harten, grauweißen Masse zusammen, welche so fest an der Tiegelwand haftete, daß zu ihrer Gewinnung der Tiegel zerschlagen werden mußte.

Das Gewicht der geschmolzenen Substanz betrug 25 Grm.;

sie wurde fein gepulvert und mit 20 Grm. gefällttem Schwefel gemischt.

12 Grm. dieser Mischung wurden in einem Platintiegel 10 Minuten gelinde, 20 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse geglüht. Nach dem Erkalten fand sich eine grauweiße, sehr harte, bröcklich zusammengesinterte Masse, welche ziemlich fest an der Tiegelfwand haftete und ein *bläuliches*, mit einigen *grünlichen* Stellen gemischtes Leuchten von mäßiger Intensität zeigte.

Versuch 27. Etwa 15 Grm. derselben Mischung wurden in einem Platintiegel 5 Minuten gelinde, dann 30 Minuten über einer guten Lampe geglüht. Nach dieser Zeit erschien die erkaltete Masse weiß pulverig; in der Mitte hatte sich ein etwas fester, zusammenhängender Kuchen gebildet, welcher ein schönes *blau* und *grün* gemischtes Leuchten zeigte.

Einige fernere Versuche ergaben ähnliche Resultate; das Leuchten war gewöhnlich ein *bläulich-grünes* von mäßig guter Intensität.

Wäre nicht die Beschaffung des kaustischen Strontians etwas umständlich, so würde ich nicht anstehen, die Herstellung von Leuchtsteinen durch Glühen von kaustischem Strontian und Schwefel zu empfehlen.

6. Ausgehend von oxalsaurem Strontian.

Auch durch Glühen von reinem oxalsaurem Strontian mit Schwefel kann man gute Leuchtsteine darstellen, wie folgende Versuche beweisen werden.

Versuch 28. Reiner oxalsaurer Strontian wurde mit dem gleichen Gewichte gefällten Schwefels gemischt und 12 Grm. dieser Mischung in einem Platintiegel 6 Minuten gelinde, 15 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse geglüht. Nach dem Erkalten erschien das Produkt ziemlich weiß und leuchtete schön *grün* mit einem kleinen *Stich ins Gelbliche*.

Versuch 29. Wie 28. Resultat ebenso.

Die Resultate dieser Methode, künstliche Leuchtsteine darzustellen, lassen dieselbe zwar empfehlenswerth erschei-

nen, doch sind die grünen Phosphore, welche man durch Glühen eines geeigneten kohlensauren Strontians mit Schwefel erhält, sowohl in Bezug auf gesättigte Farbe als auf Lichtintensität, entschieden schöner.

II. Baryt-Leuchtsteine.

1. Ausgehend von unterschwefligsaurem Baryt.

Darstellung. Man löse 24,8 Grm. krystallisirtes unterschwefligsaures Natron, $\text{Na O} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + 5 \text{ aq.}$, in etwa 100 CC. heißem Wasser, filtrire wenn nöthig; andererseits bereite man eine heiße, klare Lösung von 24,4 Grm. krystallisirtem Chlorbaryum¹⁾, $\text{Ba Cl} + 2 \text{ aq.}$, in etwa 200 CC. Wasser und vermische beide Lösungen. Nach einigen Augenblicken beginnt in der Flüssigkeit das Auskrystallisiren des schwer löslichen unterschwefligsauren Barytes. Hat die Flüssigkeit sich bei ruhigem Stehen abgekühlt, so ist bereits der größte Theil des unterschwefligsauren Barytes ausgeschieden. Wir bezeichnen ihn mit I. Will man den Rest des noch in der Lösung befindlichen Salzes gewinnen, so gießt man die klare oder schwachtrübe Flüssigkeit, welche über den Krystallen steht, in das gleiche Volumen starken Alkohol. Sofort scheidet sich der gelöst gebliebene Antheil in seiden-glänzenden feinen Krystallen ab. Man läßt 12 Stunden stehen, gießt die über der feinen Krystallschicht stehende Flüssigkeit ab und ersetzt sie einmal durch Alkohol. Nun filtrirt man ab und trocknet entweder im Wasserbade oder nach gewöhnlicher Methode auf dem Filter. Wir bezeichnen die so zuletzt gewonnenen Kryställchen mit II.

Die Krystalle I, von denen man die darüberstehende Flüssigkeit abgegossen hat, spült man rasch mit wenig kaltem Wasser ab und trocknet sie, nachdem man dieselben auf ein Filter gebracht, nach beliebiger Methode.

Die Herstellung von Leuchtsteinen aus unterschwefligsaurem Baryt verlangt eine anhaltendere Hitze als die Herstel-

1) Statt des Chlorbaryums kann man auch eine äquivalente Menge essigsauren Baryt anwenden. Man Sorge aber dafür, daß eher eine Spur unterschwefligsaures Natron als Barytsalz im Ueberschusse sey.

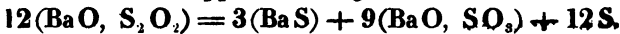
lung solcher aus dem entsprechenden Strontiansalze. Es ist dabei ein verschiedenes Verhalten des Salzes I und II bemerklich. Während die Leuchtsteine aus I ein entschieden grünliches Licht zeigen, leuchten die aus Salz II dargestellten gelb; außerdem bedarf das Salz I einer weniger anhaltenden Hitze als Salz II.

Erhitzt man unterschwefligsauren Baryt, so zersetzt sich derselbe nach Rammelsberg (Pogg. Ann. Bd. 56, S. 300) in folgender Weise:

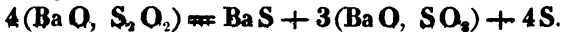
$6(\text{BaO}, \text{S}_2\text{O}_2) = \text{BaS} + 3(\text{BaO}, \text{SO}_2) + 2(\text{BaO}, \text{SO}_3) + 6\text{S}$;
wird die Temperatur dann noch gesteigert, so zersetzt sich auch der schweflige Baryt nach der Formel:



Betrachten wir daher ohne diese Zwischenphase die Zersetzung des unterschwefligsauren Baryts bei der Temperatur, wie sie zur Erlangung von Leuchtsteinen erforderlich ist, so müssen wir, um keine Brüche in der Gleichung zu erhalten, diese verdoppeln. Sie gestaltet sich dann



Dividirt man die ganze Gleichung durch 3, so erhält man als Schlusgleichung



Der Schwefel verbrennt an der Luft zu schwefliger Säure und wir behalten als Leuchtstein im Rückstande ein Gemenge von einem Aequivalent Schwefelbaryum mit 3 Aequivalenten schwefelsaurem Baryt.

Versuch 30. In einem kleinen Platintiegel wurden 3 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2$ I. 20 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die erkaltete Masse war zusammengesintert und leuchtete mäßig hell *grünlich*; dabei erschienen einzelne Stellen mehr gelblich, andere dunkel. Das Leuchten ist jedoch zu schwach, als daß ich die Darstellung dieser Leuchtsteine als lohnend empfehlen könnte.

Versuch 31. Eine etwa gleich große Menge unterschwefligsauren Baryt nach der Methode II (durch Fällung mit Alkohol) aus Lösungen äquivalenter Mengen unterschweflig-

sauren Natrons und essigsauren Baryts erhalten, wurden in einem Platintiegel 20 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse geglüht. Das erkaltete Gemenge erschien in Form gelblich-grau-weißlicher Schuppen und leuchtete mäßig gut *gelb-grünlich*. Unangenehm hierbei ist eine im Innern des Tiegels eintretende Schwärzung.

Versuch 32. Von demselben Präparate wurde unter ähnlichen Verhältnissen eine gleiche Menge 40 Minuten über einer guten Lampe, dann $7\frac{1}{2}$ Minute über dem Gebläse geglüht. Die erkaltete Masse erschien in Schuppen zusammengesintert gelblich-weiß und leuchtete stark *gelb*. Sie wurde wieder in den Tiegel gegeben und noch 15 Minuten über dem Gebläse geglüht. Sie erschien nun viel weißer als vorhin und leuchtete *hellgelb*, jedoch mit einer nicht bedeutenderen Intensität als in Versuch 31.

Ein eigenthümlicher Umstand machte sich bei diesem Leuchtsteine in auffallender Weise geltend, den ich erwähnen will, da er mir auch bei andern Leuchtsteinen schon vorgekommen ist.

Wird der, nach gewöhnlicher Weise, in eine Glasröhre eingeschmolzene Leuchtstein mit diffusem Tageslicht beleuchtet und hierauf *sehr schnell* im Dunkeln betrachtet, so leuchten einzelne Punkte entschieden *grün*. Diese Farbe ist jedoch sehr wandelbar, denn nach einer bis zwei Sekunden ist das *Grün* vollkommen in *Gelb* übergegangen, so daß die ganze Röhre rein *hellgelb* leuchtet.

Man darf diese Farbenwandlung nicht verwechseln mit den gemischten Phosphoren, wie ich solche in Versuch 12 und 14 beschrieben habe. Die verschiedenfarbig leuchtenden Stellen behalten bei jenen die zu Anfang angenommene Farbe im Wesentlichen unverändert bei; ein Uebergehen einer Farbe in die andere wird nicht bemerkt. Eine Erklärung dieser Farbenwandlung kann ich vorläufig nicht versuchen und ich will mich nur darauf beschränken, die eigenthümliche Thatsache zu constatiren. Wie schon vorhin bemerkt, ist sie keine vereinzelte, sondern eine an mehreren Leuchtsteinen beobachtete Erscheinung.

Versuch 33. In einem kleinen Platintiegel wurde von demselben Präparate 5 Minuten über einer guten Lampe und 16 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die erkaltete Masse erschien schön weiß und leuchtete schön weiß mit gleicher Farbe und Intensität wie die aus Versuch 32. Die Erscheinung der Farbenwandlung zeigte sich auch an diesem Leuchtsteine, jedoch nur an einer geringeren Anzahl von Punkten.

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, daß man aus unterschwefligsaurem Baryt durch hinlänglich intensives und andauerndes Glühen Leuchtsteine darstellen kann, welche mit *grünlicher, gelblichgrüner oder gelber* Farbe leuchten. Ihr Leuchtvermögen ist indessen nicht stark genug, um sie unter die guten Leuchtsteine rechnen zu dürfen und kann ich daher ihre Darstellung nur bedingungsweise empfehlen, wenn es sich um die Darstellung von Leuchtsteinen handelt, welche die Erscheinung der Farbenwandlung zeigen.

Für diesen Fall empfehle ich die Darstellung des unterschwefligsauren Baryts aus äquivalenten Mengen essigsauren Baryts und unterschwefligsauren Natrons. Man löse in so viel kaltem Wasser, daß durch die Vermischung beider Lösungen allein noch kein, oder doch ein sehr unbedeutender Niederschlag entsteht und füge dann ein gleiches Volum starken Alkohols zu. Nachdem der Niederschlag mehrmals durch Decantation mit Alkohol ausgewaschen worden ist, trockne man denselben und glühe ihn in einem Platintiegel 30 Minuten über einer guten Lampe und 10 Minuten über dem Gebläse. Sollte derselbe dann noch stark grau erscheinen, so bringe man ihn wieder in den Tiegel und setze das Glühen über dem Gebläse noch 5 Minuten fort.

2. Ausgehend von schwefligsaurem Baryt.

Darstellung. Man löse 24,4 Grm. krystallisiertes Chlorbaryum ($\text{Ba Cl} + 2 \text{ aq.}$) in etwa 150 CC. heißem Wasser, filtrire wenn nöthig, und füge hierzu eine Lösung von 30,6 Grm. krystallisiertem schwefligsaurem Natron ($\text{NaO} \cdot \text{SO}_2 + 10 \text{ aq.}$) in etwa 150 CC. heißem Wasser. Es entsteht

sofort ein dicker Niederschlag. Man rührt mit einem Glasstabe um und läßt 18 bis 24 Stunden. Nach dieser Zeit hat sich der Niederschlag ziemlich dicht am Boden abgesetzt. Man gießt die über demselben stehende Flüssigkeit ab, filtrirt und läßt abtropfen. Ist dies ziemlich vollkommen geschehen, so bringt man den Niederschlag in eine Porcellanschale und stellt diese auf ein kochendes Wasserbad. Steht eine Luftpumpe zur Verfügung, so gebraucht man sie in der Weise, wie es für die Darstellung des schwefligsauren Strontians empfohlen worden ist — wo nicht, so trocknet man einfach im Wasserbade aus. Ist die Masse vollkommen trocken geworden, so zerreibt man sie in einem reinen Porcellan- oder Achatmörser und bewahrt sie in einem gut schließenden Glase zum Gebrauche auf. Wie beim schwefligsauren Strontian empfehle ich die Darstellung erst unmittelbar vor dem Gebrauche vorzunehmen. Erhitet man den schwefligsauren Baryt, so zerfällt er nach der Gleichung,



Man sieht, daß das Endresultat das gleiche ist, welches man bei der Anwendung von unterschwefligsaurem Baryt erhält.

Was das Leuchtvermögen der durch Glühen von schwefligsaurem Baryt erhaltenen Leuchtsteine betrifft, so ist dasselbe besser als dasjenige der aus unterschwefligsaurem Baryt erhaltenen, und ich würde nicht anstehen, ihre Darstellung zu empfehlen, wenn nicht ein unangenehmer Uebelstand damit verbunden wäre. Beim Glühen im Platintiegel schmilzt die Masse ziemlich fest an die Tiegelwände an und man muß beim Ablösen sehr vorsichtig verfahren um den Tiegel nicht zu verbiegen.

Zwei Belegversuche sollen die günstigsten Umstände darthun.

Versuch 34. Etwa 5 Grm. schwefligsauren Baryts wurden in einem Platintiegel 30 Minuten über einer guten Lampe geglüht. Nach dem Erkalten erschien die Masse weiß zusammengeintert, ziemlich schwer vom Tiegel ablösbar und leuchtete recht gut *hellgelb*.

Versuch 35. Etwa 4 Grm. schwefligsauren Baryts wurden in einem kleinen Platintiegel 15 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die Masse war ziemlich fest an die Tiegelwand angesintert und leuchtete mäßig grünlich. Einige Stellen erschienen viel stärker leuchtend als andere, im Ganzen war die Lichtintensität viel geringer als im Versuche 34.

Aus diesen beiden Versuchen erkennt man leicht, daß, um das Maximum der Leuchtkraft zu erlangen, ein Glühen über dem Gebläse nicht zweckmäßig ist; sollte daher Jemand Leuchtsteine, von schwefligsaurem Baryt ausgehend, herstellen wollen, so empfehle ich das Verfahren, wie es im Versuch 34 beschrieben worden ist.

3. Ausgehend von schwefelsaurem Baryt.

a. Reduction durch Wasserstoff.

Wie oben schon angeführt, war es Osann, welcher vorschlug, schwefelsauren Baryt durch Glühen in einer Glasröhre im Wasserstoffstrom zu reducirn. Von der Möglichkeit, nach dieser Methode Leuchtsteine zu erhalten, habe ich mich durch Versuche überzeugt, doch habe ich mich hierbei ebenso überzeugen müssen, daß die Darstellung guter Leuchtsteine auf diesem Wege nicht gelingt. Schwefelsaurer Baryt wird zwar ziemlich leicht bei der verhältnißmäßig niedrigen Temperatur, welche man in einer Glasröhre erlangen kann, zu Schwefelbaryum reducirt, aber die Hitze ist durchaus nicht hoch genug um dem Product jene Dichtigkeit zu verleihen, durch welche, nach meiner Ansicht, ein gutes Leuchtvermögen desselben bedingt ist. Immerhin ist es ein Verdienst, zuerst auf die Möglichkeit der Darstellung künstlicher Leuchtsteine auf diesem Wege aufmerksam gemacht zu haben.

Wendet man, statt einer Glasröhre, zur Reduction des schwefelsauren Baryts, einen nach Art der Rose'schen Tiegel eingerichteten Platintiegel an, so kann man in der That Leuchtsteine erhalten, welche in Bezug auf Lichtin-

tensität, zu den besten gerechnet werden dürfen. Eine sehr wichtige Rolle spielt hierbei die Beschaffenheit des zu reducirenden schwefelsauren Baryts. Man kann demselben vor dem Versuche schon ansehen, mit welcher Farbe das reducirte Schwefelbaryum leuchten wird. Die schönsten, prächtig *goldgelb* leuchtenden Steine erhält man aus einem zu kleinen Klümpchen zusammenballenden, beinahe grobkörnig aussehenden Präparate von ganz schwachgelblichem Schimmer, wie man dasselbe aus manchen Fabriken erhält. Es ist mir nicht gelungen im Kleinen die Verhältnisse und Umstände zu treffen, welche ein Präparat von dieser Beschaffenheit entstehen lassen. Unter der Bezeichnung »*baryta sulfurica praec. pura*« erhielt ich aus der Fabrik von Henner und Comp. in Wyl ein Präparat von der oben beschriebenen Beschaffenheit, welches die schönen goldgelben Leuchtsteine liefert.

Ein vollkommen weißer, feinpulveriger, zu größeren Klumpen zusammenbackender schwefelsaurer Baryt, wie man denselben am häufigsten erhält, liefert dagegen gewöhnlich viel weniger intensiv leuchtende Steine von *gelblicher, orange gelber* oder *rother* Farbe. Häufig erhält man auch *gemischte* Leuchtsteine, welche mit *rother* Farbe, in welcher mehr oder weniger viele *grüne* Punkte erscheinen, leuchten. Das Roth ist dabei sehr selten rein, sondern nähert sich entschieden dem Orange. Folgende Belegversuche werden die günstigsten Verhältnisse zeigen.

Versuch 36. 5 Grm. eines feinpulverigen, zu großen Klumpen zusammenbackenden, sehr weißen schwefelsauren Baryts aus der Fabrik von Trommsdorff in Erfurt wurden unter Beobachtung aller bei der Reduction von schwefelsaurem Strontian durch Wasserstoffgas angeführten Bedingungen, 10 Minuten über einer guten Lampe, dann 5 Minuten über dem Gebläse im Wasserstoffstrom, in einem Platintiegel, geglüht.

Nach dem Erkalten im Gasstrome erschien das Schwefelbaryum grauweiß zu kleineren Stückchen zusammengesintert und leuchtet eigenthümlich an einzelnen Punkten dunkel

orangeroth, an andern *grün*. Die Lichtintensität war sehr unbedeutend.

Versuch 37. 2,5 Grm. desselben schwefelsauren Baryts wurden auf gleiche Weise 10 Minuten über einer guten Lampe, dann 10 Minuten über dem Gebläse im Wasserstoffstrom geglüht. Die erkaltete Masse war der aus Versuch 36 ganz ähnlich und leuchtete ebenso, nur waren mehr leuchtende *rothe* und *grüne* Theile sichtbar.

Andere Präparate gaben Leuchtsteine, welche mit *hellgelber*, *orange gelber*, *grünlicher* Farbe leuchteten, jedoch war die Lichtintensität sehr unbedeutend.

Die Dauer des Glühens im Wasserstoffstrom, welche die besten Resultate liefert, habe ich zu 15 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse gefunden.

Versuch 38. 10 Grm. eines körnigen, schwefelsauren Baryts (aus der Fabrik von Henner u. Comp. in Wyl) wurden, im Platintiegel, 15 Minuten über einer guten Lampe, 5 Minuten über dem Gebläse, im Wasserstoffstrom geglüht.

Das erkaltete Schwefelbaryum erschien gelblich körnig und leuchtete schön *goldgelb*.

Versuch 39. 15 Grm. körniger, etwas gelblich aussehender, schwefelsaurer Baryt ¹⁾ wurden im Platintiegel 15 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse im Wasserstoffstrom geglüht. Das erkaltete Schwefelbaryum erschien gelblich, körnig zusammengesintert und leuchtete prächtig *goldgelb*.

Viele ähnliche Versuche gaben ganz übereinstimmende Resultate. Um zu untersuchen, ob man auch im Porcellantiegel derartige Leuchtsteine mit Erfolg darstellen könne, unternahm ich mehrere Versuche, von denen ich einen Belegversuch hier anführen will.

Versuch 40. 7 Grm. desselben schwefelsauren Baryts wurden in einem gewöhnlichen Rose'schen Porcellantiegel unter denselben Umständen und eben so lange wie dies

1) Darstellungsmethode: unbekannt.

in Versuch 39 angeführt worden ist, im Wasserstoffstrom geglüht.

Das resultirende Schwefelbaryum hatte ein ähnliches Ansehen wie im vorigen Versuch und leuchtete auch recht gut gelb, jedoch stand es in Bezug auf Lichtintensität sehr hinter dem eben genannten zurück.

Es geht hieraus hervor, daß man zwar auch im Porcellantiegel gute Leuchtsteine, durch Reduction von schwefelsaurem Baryt durch Wasserstoffgas, herstellen kann, daß aber die Anwendung eines Platintiegels, im Interesse der Leuchtkraft des zu erhaltenden Schwefelbaryums, weit vorzuziehen ist.

Ich empfehle die Darstellung von Leuchtsteinen aus einem, zu kleinen Klümpchen zusammenbackenden, schwefelsauren Baryt, von weißer in's Gelbliche spielender Farbe, nach der in Versuch 39 beschriebenen Methode, angelegentlich. Die Leuchtsteine, welche man erhält, gehören in Bezug auf Lichtstärke zu den besten Phosphoren. Aus einem feinpulverigen, zu großen Klumpen zusammengebackenen sehr weißen schwefelsauren Baryt wird man dagegen, durch Reduction nach der eben angeführten Methode, keine günstigen Resultate erzielen.

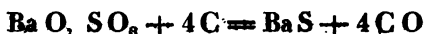
b. Reduction durch Holzkohle.

Der bononische Leuchtstein wurde bekanntlich dargestellt, indem man einen aus eisenfreiem Schwerspathpulver und Traganthschleim in platte Kuchen geformten und getrockneten Teig, in einem Windofen geschichtet, eine Stunde lang heftig glühte.

Ich habe versucht, diese nicht sehr bequeme Methode, welche die Anwendung eines Windofens und außerdem ziemlich bedeutende Uebung und Erfahrung des Arbeitenden verlangt, im Kleinen anzuwenden und zu vereinfachen. In der That kann es, und wird es sich oft ereignen, daß die Darstellung des bononischen Steines nicht glückt, weil entweder die Temperatur nicht hoch und andauernd genug war (in diesem Falle sind die Kuchen grau und leuchten

nicht), oder weil der umgekehrte Fall eintrat, d. h. die Temperatur zu hoch und zu andauernd war, wodurch die erhaltenen Leuchtsteine ein nur schwaches Licht zeigten. Da ferner die relativen Quantitäten von Schwerspath und Tragant nicht angegeben sind, so kann man auch bei der Mischung leicht grofse Fehler begehen; lauter Umstände, welche ein gutes Resultat zweifelhaft machen.

Der chemische Procefs, welcher bei der Reduction von schwefelsaurem Baryt durch Kohle erfolgt, ist sehr einfach und läfst sich durch die Formel



ausdrücken.

Nach dieser Formel würden 116,5 Theile schwefelsaurer Baryt 24 Theile Kohlenstoff verlangen. Bedenkt man, dafs die Holzkohle kein reiner Kohlenstoff ist, so kann man das Verhältnifs beider Körper wohl auf 5 : 1 vereinfachen. Practische Erfahrungen haben mir jedoch gezeigt, dafs das Verhältnifs 6 Theile schwefelsaurer Baryt zu 1 Theil Holzkohlenpulver bessere Resultate giebt.

Die Holzkohle mufs zu diesen Versuchen fein gepulvert werden, was sich aber in einer gröfseren Porcellanreibschale rasch und leicht erreichen läfst.

Es ist nun ein eigenthümlicher Umstand, dafs diejenigen Sorten von schwefelsaurem Baryt, welche ich für die Reduction mit Wasserstoffgas empfohlen habe, bei der Reduction mit Holzkohle schlechte Resultate ergeben, während sich feinpulverige, zu grofsen Klumpen zusammenbackende, sehr weisse Präparate hierbei ganz besonders empfehlen. Der schwefelsaure Baryt, welcher in Versuch 36 und 37 einen mit nur geringer Intensität roth und grün leuchtenden Stein lieferte, giebt bei der Reduction durch Holzkohle einen mit prachtvoller *orangerother* Farbe von grofser Intensität leuchtenden Phosphor. Auf der andern Seite erhält man durch Reduction mit Holzkohle, aus den zwei Sorten schwefelsauren Baryts, welche in Versuch 39 die schönen gelben Leuchtsteine gaben, sehr schlechte Resultate. Diese Thatsache habe ich stets bewährt gefunden.

Liefse sich nun auch für die Thatsache, daß ein feinpulveriger, daher wohl auch dichter, schwefelsaurer Baryt beim Reduciren mit Wasserstoffgas schlechte Resultate liefert, die Erklärung abgeben, daß das reducirende Wasserstoffgas nicht weit durch die Oberfläche ins Innere des Präparates dringe und so die Reduction weniger vollständig sey als bei Anwendung eines mehr lockeren, körnigen schwefelsauren Baryts, so erklärt diese (übrigens nicht bewiesene) Annahme doch nicht die Ursache, warum der mehr körnige schwefelsaure Baryt, mit Kohle reducirt, einen so schlechten Leuchtstein entstehen läßt, wie dieß der Fall ist.

Die Methode, welche ich nun empfehle, ist kurz die folgende:

In einer Porcellanreibschale vermische man, so innig als möglich, 6 Theile eines feinpulverigen, zu großen Klumpen zusammenhaltenden schwefelsauren Baryts mit ein Theil feingepulverter Holzkohle. Von dieser Mischung schütte man 5 bis 6 Grm. in einen Platintiegel, drücke die Mischung mit dem Finger etwas zusammen und glühe 30 Minuten über einer guten Lampe, dann 8 bis 10 Minuten über dem Gebläse.

Ich will noch anführen, daß nicht jeder schwefelsaure Baryt, auch wenn er die äußern Eigenschaften, welche vorhin beschrieben wurden, besitzt, einen guten Leuchtstein liefert. Man muß sich daher bequemen mehrere Arten nach dieser Methode zu untersuchen und so die passendste Sorte herauszufinden. Aus der Fabrik von Trommsdorff in Erfurt habe ich unter der Bezeichnung »*baryta sulfurica praec. pur.*« ein Präparat erhalten, welches, nach der oben beschriebenen Methode, einen prachtvollen Leuchtstein von einer gesättigt *orangerothern* Farbe liefert.

Nachstehend einige Versuche:

Versuch 41. 5 Grm. einer Mischung, welche auf 5 Theile schwefelsauren Baryt einen Theil Holzkohlenpulver enthielt, wurden 30 Minuten in einem Platintiegel über einer guten Lampe und 10 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die erkaltete Masse war in der Mitte rothgrau; die dem Boden

zunächst liegenden Theile waren gelblich-weiß und leuchteten sehr schön *orangeroth*.

Versuch 42. 5,5 Grm. einer Mischung, welche auf 6 Theile schwefelsauren Baryt einen Theil Holzkohlenpulver enthielt, wurden unter denselben Verhältnissen und eben so lange geglüht, wie in Versuch 41. Die erkaltete Masse war zu einem gelbweißen Kuchen zusammengesintert, zeigte keine grauen Stellen mehr und leuchtete in der ganzen Masse prächtig *orangeroth*.

Hieraus geht hervor, daß das Verhältniß 6 : 1 günstiger ist als das Verhältniß 5 : 1.

Versuch 43. 5 Grm. einer Mischung von schwefelsaurem Baryt (derselbe aus Versuch 38 von Henner u. Comp.) und Holzkohlenpulver im Verhältniß 6 : 1, wurden im Platintiegel ebenfalls 30 Minuten über einer guten Lampe und 10 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die erkaltete Masse erschien weißlich mit bräunlichen Stellen und leuchtete sehr schlecht *gelblich*.

4. Ausgehend von kohlsaurem Baryt.

Drückte die Formel



quantitativ genau den Proceß aus, welcher beim Glühen von kohlsaurem Baryt mit Schwefel vor sich geht, so bedürfte man für 98,5 Theile kohlsauren Baryt 16 Theile Schwefel.

Dieselben Gründe, welche ich schon bei Gelegenheit der Herstellung von Leuchtsteinen aus kohlsaurem Strontian und Schwefel entwickelt habe, bewogen mich aber auch hier einen bedeutenden Ueberschuß von Schwefel anzuwenden.

Gleiche Theile reiner kohlsaurer Baryt und gefällter Schwefel wurden innig vermischt.

Versuch 44. In einem dünnwandigen Porcellantiegel wurden 8 Grm. dieser Mischung 5 Minuten sehr gelinde, 25 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gasgebläse geglüht. Die erkaltete Masse erschien sehr locker, gelb und röthlich gelb und leuchtete *schlecht gelb-*

lich. Mit Salzsäure übergossen entwickelte sie Schwefelwasserstoffgas und Kohlensäure.

Versuch 45. 4 Grm derselben Mischung wurden in einem kleinen Platintiegel 5 Minuten gelinde, 20 Minuten über einer sehr guten Lampe und 6 Minuten über dem Gasgebläse geglüht. Die erkaltete Masse war sehr locker, von röthlich weißer Farbe und leuchtete *schlecht gelblich*.

Mehrere andere Versuche ergaben eben so ungünstige, zum Theil noch ungünstigere Resultate; es scheint demnach die Darstellung künstlicher Leuchtsteine nach dieser Methode nicht empfehlenswerth.

Wahrscheinlich müßte man, um günstigere Resultate zu erzielen, eine intensivere Hitze (etwa durch Anwendung eines Windofens) auf das Gemisch von kohlensaurem Baryt und Schwefel wirken lassen.

5. Ausgehend von kaustischem Baryt.



So oft ich das Glühen von Aetzbaryt mit Schwefel auch versucht habe — eben so oft erhielt ich eine geschmolzene braune Masse, welche mehr oder weniger dunkel gefärbt, meist gar nicht, zuweilen ein sehr *unbedeutendes* Leuchten zeigte. Ich kann daher diese Methode durchaus nicht empfehlen.

III. Kalkleuchtsteine.

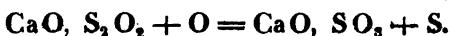
Im Allgemeinen habe ich von Kalkpräparaten *ungünstige* Resultate erhalten, es scheint daher, daß die von mir befolgte Darstellungsweise zur Herstellung guter Kalkleuchtsteine nicht geeignet sey. Im Folgenden will ich kurz diese Erfahrungen beschreiben.

1. Ausgehend von unterschwefligsaurem Kalk.

Darstellung. Die meisten Darstellungsmethoden beginnen mit der Herstellung einer Lösung von Schwefelcalcium durch Kochen von Kalkmilch mit Schwefel. In diese sehr dunkel gefärbte Lösung leitet man dann Schwefligsäuregas bis sie

farblos geworden ist. Es scheidet sich hierbei Schwefel aus, welchen man abfiltrirt, um darauf die Lösung des unterschweifligsauren Kalkes langsam, bei einer 60° C. nicht übersteigenden Temperatur, zur Krystallisation zu verdampfen. Lantau empfiehlt 4 Theile Kalk, 10 Theile Schwefel und 40 Theile Wasser; er erhielt hieraus 7 Theile krystallisirtes Salz. Polli nimmt 5 Theile Kalk, 10 Theile Schwefel und 60 Theile Wasser.

Beim Aufbewahren werden die Anfangs klaren Krystalle trübe, indem sie sich oberflächlich unter Schwefelabscheidung zersetzen.



Gehen wir nun zur Darstellung der Leuchtsteine aus dem krystallisirten Salze über.

Versuch 46. Etwa 6 Grm. krystallisirter unterschweifligsaurer Kalk aus der Fabrik von Trommsdorff wurden gröblich gepulvert und in einem kleineren Platintiegel 30 Minuten über einer guten Lampe geglüht.

Die erkaltete Masse erschien vollkommen geschmolzen und leuchtete mit einer hübsch orangerothen Farbe, leider mit sehr geringer Lichtstärke.

Versuch 47. Etwa 5 Grm. der zerriebenen Krystalle wurden in demselben Tiegel 20 Minuten über einer guten Lampe, dann 5 Minuten über dem Gebläse geglüht.

Die Masse war vollkommen geschmolzen und leuchtete ebenso wie im vorigen Versuche; vielleicht ein wenig lichtstärker.

Wiederholte Versuche mit theils längerem, theils kürzerem Glühen ergaben kein besseres Resultat.

Nach Wach soll die Beimengung von 3 bis 4 Procent Magnesia das Leuchtvermögen der Kalkleuchtsteine bedeutend verbessern. Ich vermischte daher gepulverten unterschweifligsauren Kalk mit 4 Procent *Magnesia usta* und stellte mit dieser Mischung einige Versuche an.

Versuch 48. 6 Grm. dieser Mischung wurden in einem kleinen Platintiegel 20 Minuten über einer guten Lampe geglüht. Die Masse war sehr fest an den Tiegel angeschmol-

zen, so daß sie nur mit Vorsicht von demselben abgelöst werden konnte, und leuchtete mit sehr geringer Intensität *dunkelgelb*.

Versuch 49. 9 Grm. derselben Mischung in einem Platintiegel 15 Minuten über einer guten Lampe, dann 5 Minuten über dem Gebläse geglüht, ergaben eine sehr fest an den Tiegelwänden anhaftende Schmelze, die ein sehr geringes Leuchtvermögen mit *dunkelgelber* Farbe zeigte.

Ich kann daher die Darstellung künstlicher Leuchtsteine aus unterschwefligsaurem Kalk nicht empfehlen. Es ist möglich, daß man durch Anwendung eines Windofens bessere Resultate erzielen kann, doch vermeide ich grundsätzlich Apparate, deren Gebrauch mit Unbequemlichkeiten verknüpft ist.

2. Ausgehend von schwefligsaurem Kalk.

Darstellung. Man löse 61,2 Grm. krystallisirtes schwefligsaures Natron in 100 CC. heißem Wasser, ebenso 43,8 Grm. krystallisirtes Chlorcalcium in 150 CC. heißem Wasser, filtrire und vermische die klaren Lösungen. Der schwefligsaure Kalk wird sich sofort als dicker Niederschlag ausscheiden. Man setze nun etwa 100 CC. kaltes Wasser hinzu und lasse etwa eine Viertelstunde ruhig stehen. Nach dieser Zeit wird der Niederschlag, der nunmehr einen krystallinischen habitus zeigt, als dichte Schicht am Boden sich abgesetzt haben. Man gieße dann die klare Flüssigkeit ab, ersetze einmal durch 50 CC. Wasser und filtrire sofort. Den Filterinhalt trockne man rasch auf dem Wasserbade.

Glüht man diesen schwefligsauren Kalk, so hinterläßt er, ohne Zweifel, analog dem schwefligsauren Baryt, ein Gemenge von Schwefelcalcium und schwefelsaurem Kalk.



Versuch 50. 6 Grm. dieses schwefligsauren Kalkes wurden in einem Platintiegel 20 Minuten über einer guten Lampe geglüht. Nach dem Erkalten erschien der Glührückstand zu einem bröcklichen, zerrissenen Kuchen von weißer

Farbe zusammengesickert und leuchtete *grünlich blau*, mit geringer Lichtstärke.

Versuch 51. 3 Grm. desselben Salzes wurden in einem kleinen Platintiegel 15 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse geglüht. Der Rückstand war fest an die Tiegelwände angeschmolzen, schwierig abzulösen und leuchtete sehr eigenthümlich. Einige Stellen leuchteten nämlich mit schwachem, *dunkelblauem* Lichte, andere zeigten ein stärkeres *gelbes* Licht von eigenthümlicher Nuance.

Andere Leuchtsteine, aus schwefligsaurem Kalke von Trommsdorff, nach dieser Methode dargestellt, ergaben keine günstigeren Resultate, daher kann ich auch diese Darstellungsmethode nicht empfehlen.

3. Ausgehend von schwefelsaurem Kalk.

a. Reduction durch Wasserstoffgas.

Fällt man Chlorcalciumlösung mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich wasserhaltiger schwefelsaurer Kalk von der Zusammensetzung $\text{CaO}, \text{SO}_3 + 2\text{aq.}$ als voluminöser Niederschlag aus. Dieses Präparat erhält man aus chemischen Fabriken unter der Bezeichnung »*Calcar. sulfurica praec. pur.*«

Versuch 52. 4 Grm. dieses schwefelsanren Kalkes wurden in einem Platintiegel, im kräftigen Wasserstoffgasstrom 20 Minuten lang über einer guten Lampe geglüht. Das resultirende Schwefelcalcium erschien als bröckliche, lockere Masse von weißlicher ins Röthliche spielender Farbe; es leuchtete an den Rändern schwach *blau*.

Versuch 53. 4 Grm. desselben Präparates wurden, wie im vorigen Versuch, 20 Minuten über einer guten Lampe, dann noch 5 Minuten über dem Gebläse, im Wasserstoffstrome geglüht. Das Aussehen des Schwefelcalciums war wie vorhin, nur war die Masse etwas härter und fester; sie leuchtete nicht besser als No. 52 und nur an einzelnen Stellen schwach *blau*.

Versuch 54. Etwa 4 Grm. geglühter Gyps wurden 25 Minuten über einer guten Lampe im Wasserstoffstrome

geglüht. Das Schwefelcalcium leuchtete an ziemlich vielen zerstreuten Punkten mäßig gelb.

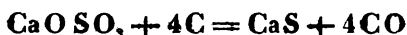
Versuch 55. 6 Grm. Marienglas, welches in sehr kleine Stückchen zerbrochen worden war, wurden 20 Minuten über einer guten Lampe im Wasserstoffstrome geglüht. Nach dem Erkalten erschienen die in Schwefelcalcium, verwandelten Stückchen undurchsichtig, weiß, mit einem Stich ins Röthliche. Einzelne Theile leuchteten mit schwachem, hellblauem Lichte.

Versuch 56. 6 Grm. desselben Marienglases wurden 15 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse im Wasserstoffstrome geglüht. Das Schwefelcalcium erschien wie im vorigen Versuch und leuchtete eher schlechter denn besser.

Vielfache weitere Versuche ergaben stets ungünstige Resultate; ich kann deshalb auch diese Darstellungsweise künstlicher Leuchtsteine nicht empfehlen.

b. Reduction durch Holzkohle.

Die Formel



verlangt für ein 1 Aeq. wasserfreien schwefelsauren Kalk 4 Aeq. Kohlenstoff, d. h. für 68 Theile CaO, SO₃ 24 Theile C.

Zur Darstellung des wasserfreien schwefelsauren Kalkes wurde *Calcar. sulf. praec.* in einer Platinschale anhaltend geglüht.

Versuch 57. 3 Theile dieses schwefelsauren Kalkes wurden mit 1 Theil Holzkohlenpulver gemischt. Von dieser Mischung wurden 5 Grm. in einen kleinen Plalintiegel fest eingedrückt und derselbe 30 Minuten über einer guten Lampe geglüht. Das erhaltene Schwefelcalcium leuchtete mit einer mäßig hellen, gelben Farbe.

Andere Versuche ergaben keine besseren Resultate; wird nicht empfohlen.

Becquerel hat im Jahre 1847 vorgeschlagen, durch Glühen von Marienglas mit Holzkohle in einem Windofen künstliche Leuchtsteine herzustellen. Leider ist die von ihm

vorgeschlagene Methode sehr umständlich ¹⁾. Ich habe daher versucht, seine Methode durch Anwendung eines Platintiegels zu vereinfachen, dabei aber keine befriedigenden Resultate erhalten.

Kleine Stückchen von Marienglas wurden in einem Platintiegel abwechselnd mit dünnen Schichten von Holzkohlenpulver oder Kienrufs im ungefähren Verhältniss 4 : 1 geglüht. Das Glühen dauerte in den meisten Fällen 15 Minuten über einer guten Lampe und 10 Minuten über dem Gebläse. Meist ist nach dieser Zeit noch eine ziemliche Menge Kohle unverbraucht und man ist genöthigt die weissen Stückchen Schwefelcalcium, welche ihre ursprüngliche Form bewahren, mit einer Pincette auszulesen. Dieselben zeigen gewöhnlich ein sehr schwaches *bläuliches* bis *grünlich-blaues* Licht, welches aber so unbedeutend ist, dass ich dieser Leuchtsteine gar nicht erwähnen würde, wenn sie nicht durch ein eigenthümliches Verhalten ausgezeichnet wären. Schmilzt man nämlich derartige Stückchen so in eine Glasröhre ein, dass sie dieselbe höchstens zu $\frac{1}{4}$ füllen, erhitzt man darauf den leeren Theil der zugeschmolzenen Röhre in einer Flamme bis zum Weichwerden des Glases und lässt man dann, im Dunkeln, durch Umkehren der Röhre die schon einmal dem Lichte ausgesetzten Stückchen in den heißen Theil der Röhre fallen, so strahlen sie ein ganz *prächtigt dunkelblaues* Licht von bedeutender Lichtstärke aus. Es ist dies ein sehr schöner Vorlesungsversuch. Dabei ist es nicht erforderlich, dass die Röhre unmittelbar vor dem Versuche beleuchtet werde, sondern einmal dem Sonnen- oder Magnesiumlichte ausgesetzt, behält das so hergestellte Schwefelcalcium längere Zeit die Eigenschaft durch Erhitzen selbstleuchtend zu werden. Ich muss dabei bemerken, dass man nicht bei jedem Versuche ein gleich geeignetes Präparat erhält, ohne dass ich im Stande wäre, die Bedingungen genau anzugeben, welche ein günstiges Resultat sichern.

Auch das durch Wasserstoffgas aus Marienglas reducirte

1) Vergleiche Becquerel: *Note sur la phosphorescence produite par insolation. Ann. de Chim. et de Phys.* 1847.

Schwefelcalcium zeigt diese Eigenschaft, wenn auch in geringerem Grade.

Wir haben hier eine merkwürdige Uebereinstimmung mit den durch Erhitzen leuchtend werdenden Flußspäthen. Die alleinige Einwirkung des Lichtes ist bei den meisten nicht genügend, sie zum Phosphoresciren zu bringen; erst durch die nachfolgende Erwärmung werden sie leuchtend. Das aus Marienglas hergestellte Schwefelcalcium ist also ein Körper, den wir in die Klasse *»der durch Erwärmung leuchtend werdenden Substanzen«* zu bringen hätten. Ist das Schwefelcalcium einmal erhitzt worden, so bedarf es einer *nochmaligen Beleuchtung in kaltem Zustande*, um durch Erhitzen dann wieder leuchtend zu werden. Dieser Umstand erinnert lebhaft an das *»Ueberhitzen«* des Chlorophans. In der That hat sich bei einer Untersuchung, welche Hr. Prof. Wild und ich gemeinsam unternommen haben, herausgestellt, daß überhitzter Flußspath nach tagelangem Liegen am Lichte wieder die Fähigkeit erlangt, beim Erhitzen zu leuchten, wenn gleich die wieder erlangte Leuchtfähigkeit in den bisher angestellten Versuchen lange nicht so intensiv war, als das ursprüngliche Leuchtvermögen. Daß man überhitztem Flußspath das verlorene Leuchtvermögen wieder ertheilen kann, wenn man den Entladungsschlag einer kräftigen Leydener Flasche hindurchgehen läßt, hat schon Pearsall¹⁾ gezeigt.

Auf Leuchtsteine, welche durch einfache Insolation leuchtend werden, wirkt das Erhitzen, wie schon Becquerel gezeigt hat, ähnlich, indem erloschene Phosphore wieder zum Leuchten gebracht werden, wenn man sie im Dunkeln auf eine erhitzte Kupferplatte schüttet. Wie lange solche künstliche Leuchtsteine, welche nach der Insolation ins Dunkle gebracht werden, das Vermögen beim Erhitzen wieder zu leuchten, bewahren, haben Becquerel's Versuche nicht dargethan.

Ich habe zur Entscheidung dieser Frage folgende Versuche angestellt:

1) Pogg. Ann. Bd. XII, S. 566 ff.

Am 29. Mai 1866 wurden bei regnerischem, trübem Wetter drei Glasröhren, welche hellgrün leuchtende Strontianphosphore enthielten ¹⁾, dem diffusen Tageslichte exponirt und darauf sehr sorgfältig in dichte Lagen schwarzen Tuches verpackt. Zwei Röhren wurden in ein Kästchen verschlossen und dasselbe einstweilen an einem dunkeln Orte aufbewahrt. Die dritte ebenfalls sehr sorgfältig verpackte Röhre wurde in einem besondern Kästchen bis zum Abend des 31. Mai aufbewahrt und dann bei unvollkommener Dunkelheit geöffnet. Der Leuchtstein erschien selbst dem ausgeruhten Auge völlig erloschen. Nun wurde die Röhre in ein bereit gehaltenes Gefäß mit heißem Wasser gelegt. Nach wenigen Augenblicken begann die Röhre wieder mit dem ihr eigenthümlichen schön grünen Lichte zu leuchten. Das Leuchten dauerte über eine Viertelstunde; nach dieser Zeit wurde die, immer noch leuchtende, Röhre nicht weiter beobachtet.

Am 29. Mai 1867 wurde eine der beiden aufbewahrten Röhren ebenfalls in völliger Dunkelheit geöffnet und in siedendes Wasser geworfen. Nach etwa einer bis zwei Minuten liefs sich ein sehr schwacher Lichtschimmer bemerken, der eben hinreichte, die Röhre sichtbar zu machen. Dieses Leuchten war ausnehmend schwächer nach einjährigem Liegen der Röhre in absoluter Dunkelheit, als nach einem blofs zweitägigen Liegen derselben. Während mein Notizbuch vom Jahre 1866 entschieden von einem schön grünen Lichte spricht, welches die im Dunkeln erhitze Röhre zeigte, war nach einem Jahr das Leuchtvermögen zu einem unbestimmten matten Scheine herabgesunken, bei dem man durchaus von keiner Farbe mehr sprechen konnte.

Nach diesem Versuche dürfte es scheinen, daß ein isolirter Leuchtstein, welcher darauf im Dunkeln aufbewahrt wird, die Fähigkeit durch Erwärmen leuchtend zu werden, nicht in ungeschwächtem Grade beliebig lange behält.

Daß der in der Röhre enthaltene Leuchtstein innerhalb

1) Dargestellt nach der S. 230 beschriebenen Methode durch Glühen von kohlensaurem Strontian mit Schwefel in einem Platintiegel.

des verflossenen Jahres sich nicht merklich verändert hatte, bewies mir der Umstand, daß er nach kurzer Insolation durch Magnesiumlicht wiederum schön grün leuchtete. Nachdem das Leuchten beinahe verschwunden war, erschien es beim Einlegen der Röhre in ein Gefäß mit heißem Wasser sehr rasch wieder.

Die dritte am 29. Mai insolirte Röhre soll einstweilen noch im Dunkeln aufbewahrt werden, um nach längerer Zeit an ihr den eben beschriebenen Versuch wiederholen zu können, über dessen Ergebnis dann weiter berichtet werden soll.

4. Ausgehend von kohlensaurem Kalk.



Versuch 58. 11 Grm. einer Mischung aus gleichen Theilen reinem gefälltem kohlensaurem Kalk und gefälltem Schwefel wurden in einem Platintiegel 5 Minuten gelinde und 30 Minuten über einer guten Lampe geglüht. Das erhaltene Product war locker von weißer Farbe und leuchtete schwach *grünlich-blau*.

Versuch 59. 5 Grm. derselben Mischung wurden in einem kleinen Platintiegel 5 Minuten gelinde, 20 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse geglüht. Das Aussehen der Masse war wie im Versuch 58, doch leuchtete sie noch weniger gut *grünlich blau*.

Nach Wach¹⁾ sollen Austernschalen, infolge ihres Gehaltes an Magnesia, einen bessern Leuchtstein geben als reiner kohlensaurer Kalk. Ich stellte daher die folgenden Versuche an.

Versuch 60. 10 Grm. eines Gemenges aus gleichen Theilen gepulvertem Schwefel und präparirten Austernschalen (*conchae praeparatae* aus einer Apotheke) wurden in einem Platintiegel 5 Minuten gelinde, 20 Minuten über einer guten Lampe und 3 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die resultirende weiße, lockere Masse leuchtete *kaum sichtbar*.

Versuch 61. 5 Grm. desselben Gemenges in einem klei-

1) Gmelin, Handbuch der anorg. Chem. 5. Aufl. Bd. I, S. 180.

nen Platintiegel 5 Minuten gelinde, 15 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse geglüht, gaben eine lockere, weisse (mit einem Stich ins Röthliche) sehr schwach *gelblich* leuchtende Masse.

Mehrfache andere Versuche mit gefällttem kohlensaurem Kalk, erhalten durch Lösen von Doppelspath in Salpetersäure, Fällen mit Ammon und kohlensaurem Ammon etc., ergaben kaum bessere Resultate, weshalb ich die Darstellung künstlicher Leuchtsteine nach dieser Methode nicht empfehlen kann.

5. Ausgehend von kaustischem-Kalk.



Auch beim Glühen von kaustischem Kalk mit Schwefel erhielt ich stets ungünstige Resultate. Einige Belegversuche mögen dies zeigen.

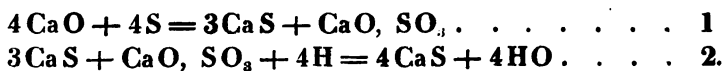
Versuch 62. Kaustischer Kalk, erhalten durch Glühen von Marmor, wurde mit dem gleichen Gewichte gefällten Schwefels gemischt; von dieser Mischung wurden 10 Grm. in einem Platintiegel 5 Minuten gelinde und 30 Minuten über einer guten Lampe geglüht. Die pulverige, weisse Masse leuchtete sehr schwach *gelb*. Mit Salzsäure übergossen, entwickelte sie viel Schwefelwasserstoffgas.

Versuch 63. 5 Grm. derselben Mischung in einem kleinen Platintiegel 5 Minuten gelinde, 20 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse geglüht, lieferten eine weisse, pulverige, *kaum bemerkbar leuchtende* Masse.

Versuch 64. Reiner Doppelspath wurde in Salpetersäure gelöst, die filtrirte Lösung mit Ammon und kohlensaurem Ammon gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Der erhaltene kohlensaure Kalk wurde in sehr kleinen Quantitäten über dem Gebläse in einem Platintiegel kaustisch gebrannt. Der erhaltene Aetzkalk wurde mit Schwefel gemischt, in einem Platintiegel 30 Minuten über einer sehr guten Lampe im Wasserstoffstrom geglüht. Das

resultirende Schwefelcalcium leuchtete jedoch nur schwach gelblich.

Das Glühen im Wasserstoffstrom habe ich angewendet, um reines Schwefelcalcium zu erhalten, indem der nebenbei entstehende schwefelsaure Kalk durch das Glühen im Wasserstoffstrom auch noch reducirt wird.



Nach diesen Erfahrungen kann ich die Darstellung künstlicher Leuchtsteine durch Glühen von Kalk mit Schwefel in einem Platintiegel nicht empfehlen.

Während die früheren Darsteller fast nur Kalkleuchtsteine und einige Barytleuchtsteine herstellten, zeigten sich mir gerade die Strontianverbindungen als die geeignetsten Ausgangspunkte zur Darstellung künstlicher Leuchtsteine und ich empfehle daher dieselben in erster Linie. Ich habe aus Strontianpräparaten Leuchtsteine von allen Farben erhalten, mit alleiniger Ausnahme schön rother Phosphore; diese, sowie auch solche von goldgelber Farbe, erhält man besser aus Barytpräparaten.

Ich schliesse diese Abhandlung mit der Hoffnung in kurzer Zeit über die Darstellung einiger *neuen* künstlichen Leuchtsteine referiren zu können. Es berechtigen mich zu dieser Hoffnung die gelungenen Resultate einiger vorläufigen Versuche, welche jedoch dermalen noch nicht zur Veröffentlichung geeignet sind.

Bern, 30. Mai 1867.

III. Ueber das sogenannte Torricelli'sche Theorem; von J. C. Hanaen zu Adelaide in Südastralien.

Das Gesetz, nach welchem tropfbare Flüssigkeiten in Folge des Drucks, dem sie ausgesetzt sind, aus Oeffnungen, mehr oder weniger tief unter dem Niveau, hervorströmen, und welches namentlich die Schnelligkeit bestimmt, mit welcher die Flüssigkeit aus der Oeffnung quillt, ist von solcher Wichtigkeit, daß es wohl nicht mit Unrecht als ein Hauptgesetz der Hydrodynamik aufgestellt wird. Die folgende kleine Abhandlung hat sich die Auffindung dieses Gesetzes zur Aufgabe gemacht.

a. Druck und Bewegung

1. Jeder unserer Erdmasse angehörige Körper hat in Folge der Einwirkung der Gravitation das Bestreben, sich dem Centrum dieser Anziehung zu nähern. Daraus erklären sich die beiden Erscheinungen, die wir bei allen Körpern ohne Ausnahme wahrnehmen: ihr Druck gegen ihre Unterlage, oder, wenn letzte fehlt, ihr Fall.

Beide sind offenbar nur verschiedene Formen einer und derselben Kraftäußerung.

2. Beim freien Fall hat nach t Secunden der fallende Körper die Geschwindigkeit

$$v = gt$$

erlangt. Es ist klar, daß wenn kein Unterschied stattfindet zwischen der Intensität der Gravitationskraft bei ihrer Einwirkung auf ruhende oder auf sich bewegende Körper¹⁾, (vorausgesetzt, daß man die Entfernung vom Anziehungscentrum als constant betrachten kann), daß alsdann der ruhende Körper M oder der fallende Körper M für dieselbe

1) Wenigstens ist kein derartiger Unterschied jemals nachgewiesen. Er würde, wenn er stattfände, eine Gränze für die Schnelligkeit des gravirenden Stroms, wenn man sich so ausdrücken kann, bedingen.

Zeit t gleichen Einfluss erleiden wird. Mithin muß auch, da der gleichen Ursache eine gleiche, wenn auch nicht gleichartige Wirkung entsprechen muß, der Effect, in seiner Totalität betrachtet, des nach t Secunden freien Falls aufschlagenden, oder des in t Secunden ruhig auf seine Unterlage drückenden Körpers M gleich seyn.

3. Der scheinbar große Unterschied der Effecte ist leicht zu erklären. Wäre die Mittheilung des erhaltenen äußern Eindrucks von Molecül zu Molecül durch das ganze System der in Verbindung stehenden Körpermasse eine momentane, so würde dieser Unterschied vollständig verschwinden. Der Druck ist gleichsam eine schwüle Gewitternacht; das Resultat des freien Falls ein den Eichbaum zerschmetternder Strahl.

4. Bezeichnen wir, der Kürze wegen, den Druckeffect durch D , den des Stosses nach dem freien Fall durch E , so ist für denselben Körper

$$D \text{ während Zeit } t = E \text{ nach Zeit } t.$$

Man kann dieses auch so ausdrücken:

$$D \text{ während Zeit } t = Mgt$$

wo Mgt das Bewegungsmoment darstellt und M und D numerisch gleiche Ausdrücke der Körpermasse M sind.

Da nun $Mgt = Mg \times t = Mg \times \frac{v}{g}$, so ist auch

$$D \text{ während Zeit } t = Mg \cdot \frac{v}{g}.$$

Wird differentirt, erhält man

$$D dt = Mg \cdot \frac{dv}{g}, \text{ woraus, da } \frac{dv}{g} = dt$$

$$D = Mg \quad (1)$$

Anm. Unabhängig von der obigen Gleichung zwischen Druck und Bewegungsmoment, liefert die Differentialgleichung $\frac{dv}{g} = dt$ dasselbe Resultat. Man hat nämlich $\frac{dv}{dt} = g$. Aber v drückt Bewegung, Wechsel, t ein Verweilen, eine Ruhe zwischen zwei Zeitpunkten aus, da es sich hier nicht um den fliegenden Augenblick handelt. Daher bezeichnet dv die unendlich kleine Bewegung, der ein momentaner

Stoß folgt, *dt* die unendlich kleine Zeitdauer oder Ruhe, während der der Druck thätig ist, und deren Quotient gleich *g* ist. Mit andern Worten:

Der momentane Druck (die Stoßkraft), muß *g*-fach seyn, um dem in der Zeit wirkenden Druck gleichkräftig zu werden; Zeitelement für den dauernden, wie für den collectirten Druck als gleich vorausgesetzt.

Mithin Druckmasse $M = g$ mal Bewegungsmasse *m* oder $D = g M$, wie oben.

5. Die Gleichung $D = Mg$ stellt das Verhältniß dar zwischen Druckelement und Bewegungselement, und dient dazu, Elemente der einen Art, zum Behuf etwaiger Vergleichen, in Elemente der andern Art anzuwandeln.

6. Die Anwendung dieses ganz allgemein geltenden Gesetzes auf den in Frage stehenden Gegenstand soll uns jetzt beschäftigen.

Nach bekannten hydrostatischen Gesetzen hat man für den Druck einer Flüssigkeit, etwa Wasser, gegen eine Fläche *A* der das Wasser einschließenden Gefäßwand in der Tiefe *h*

$$\text{Druck} = Ah$$

das Gewicht der Wassereinheit als Druckeinheit angenommen. Denken wir uns nun die Fläche *A* als eine Oeffnung, welche dem Wasser freien Abfluß gestattet, und zwar so klein, daß sämtliche daran thätige Druckelemente als gleichkräftig angesehen werden können, und lassen vorläufig die in Folge von Reibung, Contraction usw. entstehenden Störungen unbeachtet, so wird das Wasser nothwendig mit einer gewissen, vom Druck, das ist von *h* abhängigen Schnelligkeit aus der Oeffnung fließen. So lange *h* constant bleibt, wird auch die Schnelligkeit des ausströmenden Wassers constant bleiben.

b. Ausflußgeschwindigkeit.

7. Es fragt sich nun, mit welcher Geschwindigkeit verläßt das Wasser die Oeffnung? Nehmen wir *h*, die Druckhöhe, als constant an, und sey *v* die gesuchte Schnelligkeit für die Zeiteinheit, etwa eine Secunde. Die Masse des aus-

geströmten Wassers nach t Secunden ist vAt . Als Bewegungsmoment hat man daher $v^2 At$.

Das zwischen Ursache und Wirkung bestehende Gleichgewicht macht

$$Dt = v^2 At.$$

Aber $D = Ah =$ Druckelement, was nach Formel (1) mit dem Factor g zu multipliciren ist, um es in ein Bewegungselement umzuwandeln, wodurch eine Vergleichung desselben mit dem Ausdruck $v^2 At$ ermöglicht wird. Demnach

$$A h g t = v^2 A t,$$

woraus

$$v = \sqrt{gh} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2),$$

d. h. die Schnelligkeit der ausströmenden Flüssigkeit ist derjenigen gleich, die ein durch den Raum $\frac{1}{2}h$ frei fallender Körper erlangen würde.

8. Das bekannte Torricelli'sche Theorem giebt $v = \sqrt{2gh}$, also eine Geschwindigkeit, um's $\sqrt{2}$ fache größer als nach der eben entwickelten Formel, und doch werden wir in der Folge finden, daß der Strahl an einer Stelle diese Geschwindigkeit in der That sehr nahe erreicht, und zwar gerade nur deshalb, weil die Geschwindigkeit des ohne alle Störungen ausfließenden Strahls bedeutend geringer seyn würde. Das Raisonement, wodurch man die Richtigkeit des T. T's. zu beweisen gesucht hat, ist bekannt. Entweder schreibt es eine Wirkung, die einer Combination von Ursachen entsprungen ist, einer einzigen derselben zu, oder es übersieht den Unterschied, welcher sich zwischen einer bewegten festen Masse und dem vertical aufsteigenden Strahl einer flüssigen Masse befindet. (Vergl. §. 12)

9. Schon Newton hatte, in Folge vorgenommener Messungen und aus dem Quantum der ausfließenden Flüssigkeit, den Schluß gezogen, daß die Geschwindigkeit nicht $\sqrt{2gh}$, sondern \sqrt{gh} seyn müsse, und es ist in der That merkwürdig, daß, von einer solchen Autorität gestützt, die Wahrheit sich nicht damals schon Bahn gebrochen hat. (Vergl. *Encycl. Brit.*)

10. An der Ausflufsöffnung A , die wir als den Hauptsitz der Druckkraft sowohl, wie auch der durch sie erzeugten stromerzeugenden Kraft ansehen können, wenngleich in der That die Strömung etwas innerhalb der Oeffnung beginnt, ist ein fortwährender Wechsel von Druck und Bewegungskraft. Der Widerstand, den die Wassermoleculle dem Druck entgegensetzen, der ihnen die Bewegungsschnelligkeit v mitzutheilen sucht, ist in genauem Gleichgewicht mit dem Druck, daher mit der erreichten Schnelligkeit v , diese Gröfse eine Constante wird, wenn nämlich h sich nicht ändert.

11. Man könnte glauben, dafs für den Fall, wo die Ausflufsöffnung A im Boden des Gefäßes befindlich ist, der der Bewegkraft entgegengesetzte Widerstand der Moleculle geringer seyn müfste, aber da der Entwicklungspunkt der Bewegung in unmittelbarer Nähe von A ist, so könnte als Zugabe zum Druck Ah der unmittelbare Angriff der Schwerkraft den Moleculen nur die Schnelligkeit $g dt$, d. h. das Minimum der Bewegung ertheilen, aber nimmer die Schnelligkeit v . Aehnlicher Weise würde die Schwerkraft in dem Fall, wenn der Strahl mit dem Druck Ah vertical nach oben gerichtet wäre, die Schnelligkeit v nicht verkleinern. Für den Punkt A ist demnach die Schnelligkeit des Stroms allein durch den Druck Ah bedingt.

c. Einfluß der Schwere.

12. Da die Anfangsschnelligkeit für eine gegebene constante Druckhöhe unabhängig ist von der Richtung des Drucks und des Strahls, aber in anderen Punkten der Bahn die Schnelligkeit wesentliche Modification durch die Einwirkung der Schwere erleiden muß, da der erste Impuls des Drucks auch der einzige bleibt, die Schwerkraft hingegen continuirlich wirkt, so entsteht die Frage, inwiefern dieser Einfluß die Bewegungsschnelligkeit ändere? Wir werden uns hier auf einen Fall beschränken, nämlich auf den, wo die Schwerkraft den mächtigsten störenden Einfluß ausübt, auf den vertical aufwärts steigenden Strahl.

Nehmen wir an, daß eine Wasserschicht von unendlicher Dünne, durch den darauf lastenden Druck Ah getrieben, die Oeffnung A verlasse, ohne daß andere Schichten, etwa durch den Abschluß der Oeffnung daran verhindert, nachfolgen: Da die Anfangsschnelligkeit $v = \sqrt{gh}$, so ist nach der bekannten Formel für die Steighöhe p :

$$p = \frac{v^2}{2g} = \frac{1}{2}h,$$

was der früher aufgestellten Formel (2) genau entspricht. Folgen aber, den Wasserstrahl bildend, successive andere Schichten nach, so muß wohl erwogen werden, daß dieser Strahl zwar eine zusammenhängende Masse bildet, aber eine Masse, aus lauter streitenden Elementen zusammengesetzt, in der sich alle Abstufungen der Bewegungsschnelligkeit von v an bis auf Null, und zwar gleichzeitig, vorfinden. Es ist also durchaus nicht, wie so häufig geschieht, einem geworfenen Stein oder sonstigen festen, in Bewegung gesetzten Körper zu vergleichen, weil in diesem alle Moleküle sich gleichmäfsig bewegen, und wo eben detswegen keins das andere stört. Zwischen je zwei übereinander liegenden Schichten des Wasserstrahls findet sich ein Drängen und Pressen der untern Schicht gegen die obere, wovon eine Beschleunigung der Bewegung der einen, eine Abnahme der Bewegung der andern Schicht die nothwendige Folge ist.

13. Gesetzt, nach t Zeiteinheiten bewege sich in einem gewissen Punkte des Strahls die diesem Punkte entsprechende Schicht mit der noch unbekannten Geschwindigkeit u . Ohne die beschleunigende Einwirkung der nachfolgenden Schicht würde man haben:

$$\frac{du}{dt} = -g,$$

und mithin würde sich diese Schicht während des nächsten Zeitelements mit der Schnelligkeit $u - gdt$ fortbewegen, wenn nicht das unmittelbar nachfolgende Schichtelement, mit der Geschwindigkeit u , an des vorigen Stelle tretend, dieselbe vorwärts drängte. Der Erfolg wird seyn, daß beide Schichten ihre Bewegungsmomente gleichmäfsig unter sich

vertheilen, und vereint mit der gleichen Geschwindigkeit $\frac{u + u - g dt}{2} = u - \frac{1}{2} g dt$ sich weiter fortbewegen werden.

In jedem Punkte der Bahn bieten sich die nämlichen Erscheinungen dar. Man hat demnach

$$\frac{du}{dt} = -\frac{1}{2}g$$

für jeden Zeitmoment. Daraus folgt

$$u = \int -\frac{1}{2}g dt \\ = v - \frac{1}{2}gt$$

da mit $t = 0$, $u = v$ wird.

Nun ist ferner

$$dp = u dt,$$

wo p die Länge der zurückgelegten Bahn darstellt. Daher auch

$$p = vt - \frac{1}{4}gt^2.$$

Setzt man

$$\frac{dp}{dt} = v - \frac{1}{2}gt = 0$$

so erhält man $t = \frac{2v}{g}$, einen Werth, der in der Gleichung $p = vt - \frac{1}{4}gt^2$ den Werth von p zu einem Maximum macht. Es ergibt sich

$$p = \frac{v^2}{g}$$

und wenn für v dessen Werth \sqrt{gh} substituirt wird, dann entsteht

$$p = h,$$

d. h. der Strahl erreicht eine Höhe, die der Druckhöhe vollkommen gleich ist.

Anm. 1. Entwickelt man aus der Gleichung

$$p = vt - \frac{1}{4}gt^2$$

den Werth von t , so findet man

$$t = \frac{2v - 2\sqrt{(v^2 - gp)}}{g}.$$

Der höchste Werth von p ist $\frac{v^2}{g} = h$, wie auch oben auf

andern Wege gefunden wurde; t muß nothwendig reel bleiben. Dieser Werth giebt für die Zeit t_0 zur Erreichung der Steighöhe

$$t_0 = \frac{2v}{g} = 2 \sqrt{\frac{h}{g}}.$$

Der Strahl steigt also *doppelt* so hoch, wie ein mit derselben Anfangsgeschwindigkeit sich bewegendes fester Körper; in *derselben* Zeit aber nur *halb* so hoch; er erreicht die *gleiche* Höhe mit dem festen Körper in $\frac{1}{2}$ mal so langer Zeit.

Anm. 2. Hätte der Strahl zu Anfang die Geschwindigkeit $\sqrt{2gh}$, dann würde der vertical aufsteigende Strahl eine Höhe von $2h$ erreichen, ein Resultat, dessen Unrichtigkeit keiner Nachweisung bedarf.

d. Nähere Bestimmung der Ausflusgeschwindigkeit.

14. Die Formel $v^2 = gh$ ist in dieser Form nur streng richtig unter der Annahme einer vollständigen Gleichheit der Dichtigkeit des Wassers von der Oberfläche bis zur Ausflußöffnung, so wie der Bewegbarkeit der Wassermoleküle in verschiedenen Tiefen, des Aus- und Zufließens des Wassers in der unmittelbaren Nähe der Ausflußöffnung und der Abwesenheit aller Hindernisse, die durch Friction gegen die Gefäßwände oder der Moleküle unter sich entstehen, oder die die Luft der Strömung entgegensetzt.

Die Reibungswiderstände werden wohl schwerlich je der Rechnung unterworfen werden können; nur so viel scheint Jedem, der das mobile Element, Wasser, mit Aufmerksamkeit, wenn auch nur in einem Bache hat dahintanz sehen, auf den ersten Blick klar, daß die Reibung sehr gering seyn muß, und der gesunde Menschenverstand weigert sich, den Ausspruch unserer Bücher, welche diesen Gegenstand behandeln, auf Treu und Glauben als wahr anzunehmen, daß nämlich gerade in Folge dieser Reibung der wirkliche Ausfluß nur etwa $\frac{2}{3}$ des nach der bisherigen Theorie berechneten sey. — Die Annahme einer unveränderten Dichtigkeit des Wassers ist, wenn auch nicht völlig wahr, doch der Wahrheit so nahe kommend, daß in allen praktischen Fällen et-

waige Differenzen verschwindend klein sind. Die drei übrigen Punkte aber verdienen eine nähere Untersuchung.

1. Bewegbarkeit der Wassermoleculë in der Tiefe.

15. In einer Tiefe h unter dem Wasserspiegel ruht auf den Wassermoleculen der Druck einer Wassersäule von der Höhe h . Sey dieser Druck in Atmosphären ausgedrückt, gleich n . Eine Kraft, welche dem Wasser in dieser Tiefe Bewegung mittheilen soll, hat folglich ausser dem die Bewegung der Wassermasse an und für sich in Anspruch nehmenden Theil noch einen Theil zur Ueberwindung der Pressung aufzubieten, die nach allen Richtungen hin auf die Moleculë einwirkt und ihre Bewegbarkeit verringert. Lastet nun ein Druck von n Atmosphären auf der zu bewegenden Wassermasse, so ist die Bewegbarkeit offenbar das $\frac{1}{n}$ fache derjenigen, die unter dem Druck von Einer Atmosphäre stattfindet, und welche wir als Norm annehmen wollen, so dafs um dem Wasser eine gleiche Bewegung mitzutheilen, eine n fache Kraft thätig seyn mufs.

Im obigen angenommenen Fall nun erleidet das Wasser, in der Tiefe h eine Zusammenpressung von $n + 1$ Atmosphäre. Wird dem Wasser in dieser Tiefe aus einer kleinen Oeffnung der Abflufs gestattet, so ist es der auf den Wassertheilchen in der Nähe der Oeffnung lastende Druck von $n + 1$ Atmosphären, der den gegen die Oeffnung anströmenden Wasseratomen Bewegung ertheilt. Da aber dieser Druck von $n + 1$ Atmosphären gegen eine Bewegbarkeit von nur $\frac{1}{n+1}$ des Normalzustandes anzukämpfen hat, so folgt, dafs die Bewegbarkeit dieselbe ist, wie an der Oberfläche.

Die Annahme, diesen Punkt betreffend, erscheint also gerechtfertigt.

2. Luftwiderstand.

16. Da es sich hier blos um die Untersuchung derjenigen Hindernisse handelt, die die Luft beim Ausströmen aus

der Oeffnung A dem Wasser entgegengesetzt, so ist im Obigen (s. 15) diese Frage zugleich mit erledigt. Denn an der Oeffnung verwandelt sich der Druck von $n + 1$ Atmosphären nach einer Seite hin in einen Druck $= 1$, so dafs, um die Bewegung zu erzeugen, nur der Druck n , d. h. der hydrostatische Druck thätig bleibt, und der Luftwiderstand durch den Luftdruck gegen das Niveau des Wasserbehälters aufgehoben wird. Widerstände, die später eintreten, gehen uns hier nichts an, da sie auf die fragliche Anfangsgeschwindigkeit keinen Einflufs üben.

Kurz kann man beide Punkte zusammenfassen:

In jeder Tiefe unter dem Wasserspiegel ist die *Bewegbarkeit* der Wassertheile constant, aber die *Beweglichkeit* derselben ist um so gröfser, je tiefer die Ausflufsöffnung sich unter dem Niveau befindet.

3. Ungleichheit des Ab- und Zuflusses in unmittelbarer Nähe der Ausflufsöffnung.

17. Würde beim Ausströmen der Abflufs durch keinen Zuflufs von den die Oeffnung angränzenden Seiten ersetzt, sondern ginge die Strömung fortwährend in allen Punkten in derselben Richtung, wie etwa in einem unendlich langen Rohr, oder wäre, bei einem wirklichen Seitenzuflufs, für jedes noch so kleine Zeitelement $\frac{\text{Zuflufs}}{\text{Abflufs}} = 1$, so würde, abgesehen von sonstigen Hindernissen, die Formel (2) genau die Stromschnelligkeit geben.

18. Es ist klar, dafs von allen Seiten die Flüssigkeit sich nach der verhältnifsmäfsig kleinen Oeffnung hindrängen wird, und zwar wird, mit Ausnahme einer kleinen Differenz zwischen dem obern und untern Theil, dieses Zuströmen von allen Seiten gleichmäfsig erfolgen. Durch diese Richtungsverschiedenheiten der andrängenden Massen werden natürlich die Druckverhältnisse complicirter. Anstatt einer, gegen die Fläche A (die wir, als Kreis betrachtet, durch $r^2\pi$ darstellen wollen) perpendicular anstrebenden, in der Stromrichtung liegenden Kraft, arbeitet eine Unzahl von

Kraftelementen, jedes in anderer Richtung; hemisphärisch geordnet, gegen das Centrum der Oeffnung, wie wenn dieses der Concentrirpunkt der Strommasse wäre.

19. Kann man an allen Punkten der um *A* geformten Angriffshemisphäre den hydrostatischen Druck als fast gleich ansehen, so gewinnt man durch Zerlegung der Kräfte, für die Summe sämtlicher, senkrecht auf *A* gerichteter Kraftmomente, den Ausdruck (siehe untenstehende Figur)

$$\int 2r^2 \pi h \sin \alpha \cos \alpha d\alpha,$$

dagegen für die Summe der Kraftmomente, die parallel zur Fläche der cirkelförmigen Oeffnung *A* sternförmig gegen das Centrum gerichtet sind, wie *DM*, den Ausdruck

$$\int 2r^2 \pi h \sin^2 \alpha d\alpha.$$

Ersterer Ausdruck, der sich auf $r^2 \pi h$ reducirt,

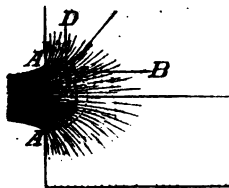


Fig. 1.

repräsentirt gleichsam die Kraft, welche dem herausströmenden Strahl seine Schnelligkeit ertheilt, während letzterer, auf $\frac{1}{2} r^2 \pi h$ sich reducirend, die Kraft andeutet, welche hauptsächlich frischen Zufluss von allen Seiten her besorgt.

20. Da der gegen die Fläche der Ausflußöffnung gerichtete hydrostatische Druck durch $r^2 \pi h$ dargestellt werden kann, so ist ersichtlich, daß der als Stromerzeuger auftretende Theil der ganzen an der Oeffnung thätigen hydrodynamischen Druckkraft, jenem Druck völlig gleich wirkt, daß aber die seitwärts wirkende Kraft das $\frac{1}{2} \pi$ fache der erstere ist. Dieser Ueberwucht der Seitenströmung ist, wie in der Folge gezeigt werden wird, die eigenthümliche Form des hervorquellenden Stroms in der Nähe der Oeffnung zuzuschreiben.

Aus dem Gesagten folgt ferner, daß weil in jedem Punkte

der Druck, und mithin auch die daraus resultirende Bewegung der flüssigen Massen gleich ist, der Zufluss in gleichen Zeiträumen in der That stärker ist, als in dem oben (§. 17) erwähnten Fall, dass mithin zur Ergänzung des Abflusses kürzere Zeit gehört, als nach der Formel (2) zum Abfluss selbst erforderlich ist, und folglich der Effect der Stromkraft, da sie in kürzerer Zeit dieselben Massen bewältigen muss, sich geschwächt herausstellt.

21. Bei dieser Ungleichheit der thätigen Kräfte sind zwei Punkte wohl in Erwägung zu ziehen, nämlich erstlich die schon erwähnte, in Folge des zu starken Zuflusses in der That stattfindende Schwächung der Stromkraft, und dann eine durch den ungleichen Druck erzeugte Vergrößerung des Normaldrucks, welche nothwendig, entweder eine Verdichtung des Wassers oder eine derselben entsprechende oder daraus resultirende Beschleunigung der Strömung hervorbringen muss, so dass die Bewegung des ausfließenden Wassers auf einer Seite gewinnt, auf einer andern verliert. Das Folgende wird zeigen, dass der Verlust größer ist, als der Gewinn. Wäre die parallel mit der Fläche AA wirkende Kraft, welche wir, der klarern Uebersicht wegen, als blos den Zufluss beschaffend, angenommen haben, der Stromkraft (Strom erzeugenden Kraft) vollkommen gleich, dann würde offenbar die eine Kraft in derselben Zeit das Wasserquantum in die Strömung bringen, was die andere herbeischafft, und die Formel (2) würde keiner Correctur bedürfen. Da aber die seitwärts wirkende Kraft das $\frac{1}{2}\pi$ fache der Stromkraft ist, so liefert sie in gleichen Zeiträumen $\frac{1}{2}\pi$ mal so viel, als diese, ohne gleichfalls ums $\frac{1}{2}\pi$ fache zu wachsen, mit ungeschwächter Bewegungsschnelligkeit wegschaffen kann, und da, um letzteres zu bewirken, eine Kraft $H = \frac{1}{2}\pi h$ erforderlich seyn würde, so ist $h = \frac{2}{\pi} H$, d. h. der Ausdruck für die Druckkraft in der Formel ist mit dem Coefficienten $\frac{2}{\pi}$ zu versehen, wodurch wir erhalten

$$v = \sqrt{\frac{2}{\pi} g h}.$$

Auf der andern Seite haben wir, wenn unter der Annahme einer völligen Gleichheit zwischen Zu- und Abfluss, der Druck der Stromkraft durch 1 (als Einheit des Normaldrucks) dargestellt wird, den Seitendruck gleichfalls = 1, so daß der Totaldruck durch 2 dargestellt werden könnte. In der That aber ist der Seitendruck $\frac{1}{2}\pi$, wodurch nach Hinzufügung der Stromkrafteinheit sich $\frac{\pi+2}{2}$ als Totaldruck herausstellt, so daß also derselbe ums $\frac{\frac{1}{2}(\pi+2)}{2} = \frac{\pi+2}{4}$ fache vergrößert erscheint. Nun ist klar, daß einem k fachen Druck ein k faches h entsprechen würde. Wir haben folglich, um die in Folge dieses Druckzuwachses sich ergebenden Aenderungen der Strömungsschnelligkeit kennen zu lernen, nichts weiter zu thun, als $\frac{\pi+2}{4}h$ anstatt h in unsere Formel einzuführen. Dadurch gewinnen wir endlich

$$v = \sqrt{\frac{\pi+2}{2\tau}gh} \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

oder wenn die Constanten berechnet werden:

$$v = 0,904605 \sqrt{gh}.$$

c. Bildung der contractio venae.

22. Der in Formel (3) enthaltene Werth von v ist unter der Annahme entstanden, daß alle Wassertheilchen in allen Punkten der Strömung dieselbe Richtung und gleiche Geschwindigkeit haben, und giebt somit eigentlich nur das Minimum der Bewegungsschnelligkeit. Wenn daher dieser Werth zwar da, wo es sich zunächst um die Masse des herauströmenden Wassers handelt, hinreichend genaue Resultate liefert¹⁾, so sind die Angaben doch da ungenügend, wo die Bewegung an verschiedenen Stellen der Strömung

1) Als Beispiel diene das aus dem Pouillet'schen Lehrbuch (nach Dr. Müller's Bearbeitung) entlehnte (vergl. 1. Buch S. 170).

Ausflußmasse nach 1 Minute

1. Theoretische nach Torricelli's Theorem = 1 Litre 648,5 Cubikcent.

2. do. nach Formel (3) (s. oben) = 1 Litre 54,7 Cubikcent.

3. Wirkliche Ausflußmasse = 1 Litre 55 Cubikcent.

in Frage steht, da in der That die Schnelligkeit an verschiedenen Punkten sehr variirt. Diese Modificationen der Bewegungsschnelligkeit haben übrigens keinen Einfluß auf die Ausflussmenge, sondern ändern nur die Form des Strahls.

23. Unter oben erwähnter Annahme hat deshalb auch der Strahl überall gleichen Durchmesser, nämlich den der Oeffnung A , und da gleichsam die Halbkugel AMA (Fig. 1) als Einheit der Angriffs- und Druckmasse angesehen werden kann, so verwandelt sich dieselbe in Folge des auf sie wirkenden Drucks in einen Cylinder, dessen Basis der Oeffnung gleich, und Höhe $= \frac{2}{3}r$.

24. In Wirklichkeit gestaltet sich indess die Sache anders. Durch den Einfluß der in den verschiedenen Richtungen und Stärkegraden auf einander einwirkenden Partialstürmungen ändert sich mehr oder weniger sowohl die Strömungsschnelligkeit, wie auch die Stromrichtung der einzelnen Wasserfäden, und es soll zunächst unsere Aufgabe seyn in dieser scheinbar sehr verworrenen Masse die Gesetze der Bewegung nachzuweisen.

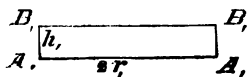
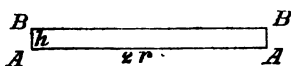
25. Wenn der Seitendruck, überall der Stromkraft gleich, den Strahl gleichsam wie ein Cylindermantel umgäbe, dann würde sich kein Theil des Strahls mehr zusammenziehen als ein anderer; wir hätten überall gleiche Bewegung, eine Contraction des Strahls könnte nirgends entstehen. Sobald aber die Ausflußöffnung in einer dünnen Wand befindlich angenommen, und diese, im Vergleich zur Oeffnung, als eine flache Ebene betrachtet werden kann, so entsteht der erwähnte hemisphärische Angriff der Druckkräfte. Wir wollen, der leichtern Uebersicht wegen, die Angriffe der Strom- und Seitenkraft als getheilt betrachten und successive auftreten lassen, obgleich sie natürlich gleichzeitig erfolgen. Zuerst betrachten wir sie als strombildend, hernach als blos formbildend.

Durch die vereinten Angriffe der beiden Kräfte in ihrer Eigenschaft als strombildend, würde, wie schon auseinander gesetzt worden ist, die dem Angriff ausgesetzte Halbkugel in Form eines Cylinders von der Länge $\frac{2}{3}r$ aus der Oeff-

nung fortgestoßen werden. — Untersuchen wir nun den Einfluß derselben Kräfte auf die Form des Strahls, d. h. auf die Umformung der Cylindermassen. Man übersieht leicht, daß die Stromkraft allein keinen Einfluß darauf ausübt, da dem Druck in der Richtung des Stroms kein Gegendruck entgegensteht, und jener Druck sich also, so zu sagen, völlig in Bewegung auflöst. Anders ist es mit den Seitenkräften, die, sich gegenseitig unterstützend, eine Pressung verursachen, und da auf einer Seite, nach vorne zu, der Gegendruck fehlt, so wird sich der Cylinder an Stellen verdünnen oder verlängern. An den beiden Enden des Cylinders finden sich die kleinsten und größten Werthe dieser Seitendruckkräfte. Hinten mit 0 anfangend, wächst der Druck nach vorne zu, und erreicht am äußersten Ende mit $\frac{1}{2}\pi$ sein Maximum.

26. Es sey an irgend einem Punkte des Cylinders, den wir uns als freistehend, oder was dasselbe sagt, ohne allen Seitendruck vorstellen wollen, der einwirkende Seitendruck gegen eine unendlich schmale Zone das m -fache des Normaldrucks, wo $m >$ oder < 1 seyn kann. Der Schnitt, dem diese Zone angehört, wird durch die Einwirkung des Seitendrucks an Länge des Durchmessers verlieren, dagegen an Dicke, Länge gewinnen, und zwar soviel, daß die Zonenfläche, gegen welche der Druck gerichtet ist, m mal so groß geworden ist, wo alsdann Gleichheit des Drucks eintritt.

Es stelle AB einen solchen Schnitt vor,



$AA = 2r$, $AB = h$, dessen Höhe oder Länge. Durch einen Druck P gegen den Mantel $2r\pi h$, den wir, mit dem Normaldruck gemessen, durch m bezeichnen wollen, so daß $P = m$ mal Normaldruck, und wo m jeden beliebigen positiven Werth haben kann, habe sich die Masse AB in die Form der Masse A_1B_1 gefügt, wo Mantel

$$2r_1\pi h_1 = 2mr\pi h.$$

Offenbar ist die Masse bei dieser Umformung dieselbe geblieben. Wir haben also

$$r^2 \pi h = r_1^2 \pi h_1,$$

mithin auch

$$\frac{r^2}{r_1^2} = \frac{h_1}{h}.$$

Aber $r^2 \pi h = 2 r \pi h$ mal $\frac{1}{2} r$
und $r_1^2 \pi h_1 = 2 r_1 \pi h_1$ mal $\frac{1}{2} r_1$.

Der Annahme zufolge ist

$$2 r_1 \pi h_1 = 2 m r \pi h, \text{ also } r_1 h_1 = m r h.$$

Aber da

$$h_1 = \frac{r^2}{r_1^2} h, \text{ so ist}$$

$$r_1 h_1 = \frac{r^2}{r_1^2} h = m r h$$

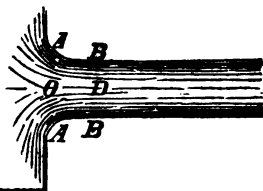
woraus

$$\frac{r^2}{r_1^2} = \frac{h_1}{h} = m$$

d. h. damit durch Vergrößerung der Mantelfläche das Gleichgewicht des innern und äußern Drucks hergestellt werde, muß sich die Höhe des Schnitts um m fache ausdehnen, dagegen dessen Basis um eben so viel verkleinern.

27. Dieses Dehnen der Schichten ist gleichbedeutend mit einer Beschleunigung der Bewegung, und es folgt daraus, daß von der Oeffnung A an bis zu dem Punkte, wo das Maximum des Seitendrucks thätig ist ¹⁾, die Bewegung der Wassermolecile immer schneller werden muß, und in BB (Fig. 2) das Maximum erreicht.

Fig. 2.



- 1) Dieser Punkt ist nicht nothwendig der Punkt der größten Contraction, sondern es ist wahrscheinlich, daß, da die Zusammenziehung der Mantelfläche zuerst sehr rasch, gegen das sogenannte Ende hin (in BB Fig. 2) sehr langsam von Statten geht, die Verdünnung des Strahls noch weiter, wenn gleich kaum merklich, fortgeht.

$$\begin{aligned}\text{Nun ist Stromkraft} &= 2r^2\pi \int \sin\alpha \cos\alpha d\alpha \\ &= r^2\pi h \sin^2\alpha.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Seitendruck} &= 2r^2\pi \int \sin^2\alpha d\alpha \\ &= r^2\pi h (\alpha - \sin\alpha \cos\alpha).\end{aligned}$$

Daher Coëfficient des Normaldrucks für die Seitenkraft in jeder beliebigen Zone der Angriffshemisphäre $= \frac{\alpha - \sin\alpha \cos\alpha}{\sin^2\alpha}$.

Als Summe des Ueberdrucks von den Seiten her stellt sich heraus:

$$S = \int \frac{\alpha - \sin\alpha \cos\alpha}{\sin^2\alpha} d\alpha;$$

Es ist

$$\begin{aligned}\int \frac{\alpha d\alpha}{\sin^2\alpha} - \int \cot\alpha d\alpha &= -\alpha \cot\alpha + \log\sin\alpha - \log\sin\alpha \\ &= -\alpha \cot\alpha.\end{aligned}$$

Nimmt man das Integral zwischen den Gränzen 0° und 90° , so ergibt sich

$$S = \alpha \cot\alpha, \text{ wo } \alpha = 0 \text{ ist.}$$

Aber $\alpha \cot\alpha = \frac{\alpha}{\sin\alpha} \cos\alpha$, woraus sich der Gränzwert $= 1$ ergibt.

Diesem Werth liegt indessen die Bogeneinheit zum Grunde. Wird der Radius als Einheit angenommen, so wird

$$S = \frac{1}{2}\pi.$$

Die Länge des Cylinders wird demnach durch den Seitendruck, der zugleich die ganze Form ändert, ums 1,57fache vergrößert, und man erhält, wenn mit $\frac{2}{3}$ multiplicirt wird, den Abstand des Punkts BB von der Ausflusmündung für $r = 1$,

$$OD = 1,047.$$

Anm. Die Aufgaben, welche die Bücher über diesen Abstand enthalten, sind verschieden. Einige geben ihn etwas geringer, andere etwas größer als den Radius der Oeffnung an; noch andere sprechen sich unbestimmt darüber aus, und sagen bloß, der Abstand sey ungefähr dem Radius gleich.

28. Die Breite, Dicke des Strahls in BB (Fig. 2) ergibt sich leicht. Für diesen Punkt ist nämlich $m = \frac{1}{2}\pi$.

mithin $r_1 = \frac{r^2}{m}$

und $r_1 = r \sqrt{\frac{1}{m}} = \frac{r}{m} \sqrt{m}$

Setzt man nun $r = 1$, so ist

$$r_1 = \sqrt{\frac{2}{\pi}} = 0,79789.$$

Das den Messungen entnommene Resultat, welches die Bücher angeben, ist 0,8.

29. Die Formel (3) giebt, wie schon bemerkt, das Minimum der Geschwindigkeit v an der Oeffnung A . In BB hingegen, wo die Contraction des Strahls scheinbar ein Ende hat, erreicht die Schnelligkeit das Maximum. Hier verwandelt sich der Ausdruck $\sqrt{\frac{\pi+2}{2\pi}}gh$ für v durch Multiplication mit $m = \frac{1}{2}\pi$ in

$$v_0 = \frac{1}{4} \sqrt{2\pi(\pi+2)}gh \quad (4)$$

so dass man hat

$$\text{Schnelligkeit an der Mündung} = v = 0,9046 \sqrt{gh}$$

$$\text{Schnelligkeit am Ende der contraction} = v_0 = 1,4209 \sqrt{gh}$$

$$\text{venae contractae} = v_0 = 1,4209 \sqrt{gh}$$

Da an dieser Stelle, nämlich in BB , die Fläche des Strahls im Schnitt nur $\frac{2}{\pi}$ der Fläche der Oeffnung A ist, so kann man für die Ausflussmenge auch folgenden Ausdruck aufstellen:

$$\begin{aligned} \text{Ausflussmenge in Zeit } t &= 2 \frac{A v_0 t}{\pi} = \frac{2}{\pi} \times v_0 \times A t \\ &= 0,6366 \times 1,4209 \sqrt{gh} \times A t \quad (5). \end{aligned}$$

Es ist merkwürdig, dass man auf diesem Wege für die Formel eine Form erhält, die unwillkürlich Vergewöhnung der den Büchern entlehnten Formel, beim Anblick hervorruft. Nämlich 1,4209 ist nahe $\sqrt{2}$, und 0,6366 der bekannte Factor μ , der, auf Experimente sich stützend, die theoretischen Resultate mit den praktischen in Einklang zu

bringen hatte, so daß statt des obigen Ausdrucks in Formel (5) auch der folgende gesetzt werden könnte,

$$\text{Ausflußmenge} = 0,6366 \dots \sqrt{2hg} \times At,$$

wo die Torricelli'sche Formel in ihrer ursprünglichen Form vorliegt, verbunden mit dem corrigirenden Factor μ , jedoch mit dem Unterschiede, daß dieser Factor hier ein integrierender Theil der Formel ist, nicht bloß eine corrigirende Nachhülfe.

IV. *Ueber die Spannung flüssiger Lamellen; von* *Hrn. G. Van der Mensbrugghe,*

Repetent an der Univ. zu Gent.

(Uebersandt vom Hr. Verf. aus d. *Bull. de l'acad. roy. de Belgique*, 1866, T. XXII.)

Seit langer Zeit hat man der oberflächlichen Schicht der Flüssigkeiten eine Zusammenziehungskraft oder Spannung zugeschrieben. Wenn diese Vorstellung der Wirklichkeit entspricht, so sind die flüssigen Lamellen in allen Stücken den gespannten Membranen vergleichbar. Von dieser Idee ausgehend, vermochte Hr. Plateau ein allgemeines Princip aufzustellen, nach welchem in jedem in einem polyëdrischen Gerippe gebildeten Laminarsysteme die Summe der Flächengrößen aller Lamellen ein Minimum ist¹⁾. Indefs war die Spannung flüssiger Flächen noch eine bloße Hypothese; allein Hr. Lamarle ist es in einer Abhandlung, worin er dieses Princip vortrefflich benutzt hat, gelungen zu zeigen, daß falls eine flüssige Masse ausschließlich der Wirkung seiner eigenen Theile unterworfen ist, die bekannten Erscheinungen

1) *Recherches expérimentales et théoriques sur les figures d'équilibre d'une masse liquide sans pesanteur; 6^{me} série (Mém. de l'acad. roy. de Belgique T. XXXIII. — Diese Ann. Bd. 130, S. 149.)*

der Molecular-Attraction nothwendig von einer oberflächlichen Spannung begleitet sind ¹⁾). Es erübrigte nur noch diese lange Zeit so mysteriöse Kraft augenfällig zu machen, und dies ist kürzlich Hrn. Dupré, Professor zu Rennes, gelungen. Im zweiten Theile seines *Cinquième Mémoire sur la théorie mécanique de la chaleur* hat er mehre sehr sinnreiche Methoden angegeben, die an der Oberfläche von Flüssigkeiten erzeugten Contractions-Effecte nachzuweisen. Es sey mir erlaubt, hier einen der von diesem geschickten Physiker in Betreff der Laminarflächen beschriebenen Versuche anzuführen. Er bedient sich dazu eines kleinen sehr einfachen Apparates, bestehend aus einem senkrechten Metallblech (Fig. 1, Taf. I), das einen Ausschnitt *EFGH* hat, und einem zweiten sehr leichten *KL*, welches dem ersteren in *K* und *L* angelegt ist. Die aneinanderliegenden Seiten sind mit Seifenwasser benäßt, und wenn man nun das anfangs in *EF* befindliche Blech hinabzieht, füllt sich der Zwischenraum mit einer flüssigen Lamelle *EKL**F*. Läßt man *KL* los, so steigt es plötzlich in die Höhe, und dies genügt, die Contractionskraft nachzuweisen; dagegen fällt es, so wie die Lamelle platzt. Die Reibungen sind geringer und der Erfolg ist sicherer, wenn man *KL* ersetzt durch einen Draht, der an einem Ende gekrümmt in ein kleines Loch bei *E* gesteckt ist, und mit dem andern an einem, *FH* ersetzenden kreisrunden Rande hinabgleitet ²⁾).

Beim Nachdenken über diese Versuche ersann ich andere, welche nicht allein die Contractionskraft sehr deutlich nachweisen, sondern auch dadurch ein besonderes Interesse erlangen, dafs sie zu gewissen genauen Bestätigungen der Theorie geeignet sind. Deshalb stehe ich nicht an, diese neuen Studiumsweisen der Spannung flüssiger Lamellen dem Urtheile der Akademie zu unterwerfen.

1) *Sur la stabilité des systèmes liquides en lames minces; notions préliminaires, art. I* (*Mém. de l'acad. roy. de Belgique T. XXXV.*
— Diese Ann. Bd. 128, S. 477.)

2) *Ann. de chim. et de phys. Sér. IV, T. VII, p. 246.*

- I. Gleichgewicht eines biegsamen Fadens, welcher der Spannung einer flüssigen Lamelle unterworfen ist.

Es sey z. B. mittelst der Glycerinflüssigkeit des Hrn. Plateau eine ebene oder gekrümmte Lamelle hergestellt. Aus dem Spannungsprincip folgt offenbar, daß diese Lamelle, wenn man ihr einen zum Theil vollkommen biegsamen Umriss giebt, sogleich diejenige Figur annehmen wird, welche der kleinstmöglichen Ausdehnung der Laminarfläche entspricht. Diefs bestätigen die Versuche auf eine entscheidende und, wie mir scheint, sehr sonderbare Weise.

Studiren wir zuvörderst die Erscheinungen bei ebenen Lamellen. Gesetzt man habe ein horizontales Quadrat¹⁾ von Eisendraht $abcd$ (Fig. 2 Taf. I). In irgend zwei Punkten m und n einer seiner Seiten ab befestige man die Enden eines vollkommen biegsamen und sehr dünnen Fadens von Seide oder Baumwolle. Tauchen wir dieses System mittelst seiner Gabel f von Eisendraht in die Glycerinflüssigkeit und ziehen es nun heraus, so erhalten wir eine ebene Lamelle, worin der Faden mon schwimmt, ohne die regelmäßige Form zu afficiren. Zerstören wir aber mittelst einer Spitze aus Fließpapier das Stück $monm$ der Lamelle, so rundet sich der biegsame Umriss sogleich zu einem vollkommenen Kreisbogen. Offenbar würde auch der Versuch gelingen, wenn man gleich anfangs das Stück mn des Drahtes ab fortliesse.

Dieses Resultat beweist, daß die übrigbleibende Lamelle $amondba$ wirklich die kleinstmögliche Fläche darstellt; denn die Variationsrechnung lehrt uns, daß der Flächeninhalt zwischen einem geraden Stück mn und einer Curve mon von gegebener Länge ein Maximum ist, sobald diese Curve ein Kreisbogen ist; und diese Bedingung zieht offenbar die des Minimums der übrigbleibenden Fläche nach sich. Wir werden weiterhin sehen, daß die Statik zu demselben Gesetze führt.

Wenn der Seidenfaden eben so lang oder länger ist als der Perimeter des Drahtgeripps weniger mn , so muß,

1) Die Gestalt des ebenen starren Umrissses ist ganz willkürlich.

zufolge der Theorie, die ganze flüssige Lamelle sich annuliren im Moment, wo man die zwischen mn und den biegsamen Faden begriffene Portion bersten macht. Auch dieses wird von der Erfahrung bestätigt, denn wenn der Umriss kreisrund oder oval ist, verschwindet die Lamelle ganz und der Faden legt sich der Länge nach an das Drahtgeripp, und wenn dieses polygonal ist, läßt die Adhärenz zwischen dem biegsamen Faden und dem Draht zuweilen kleine Lamellen in den Winkeln bestehen.

Der eben beschriebene Versuch ist einer Abänderung fähig, welche ihn noch auffallender macht. Man nimmt einen Seidenfaden von zweckmäßiger Länge, knüpft seine Enden zusammen, so daß er in sich geschlossen ist, und benäßt ihn ganz mit Glycerinflüssigkeit. Hierauf macht man eine flüssige Lamelle und legt den benäßten Faden vorsichtig darauf, er bleibt liegen und hat eine unregelmäßige Gestalt; allein im Moment, da man das von ihm eingeschlossene Stück der Lamelle zerstört, nimmt er plötzlich die Gestalt eines vollkommenen Kreises an, der sich sogar hält, wenn man die Lamelle senkrecht stellt. Fig. 3. Taf. I zeigt die Lamelle mit ihrem kreisrunden Loch.

Ich komme nun zum Fall, wo man mit gekrümmten Lamellen operirt. Es handelt sich hier nicht um Gleichgewichtsflächen, deren mittlere Krümmung nicht Null ist, z. B. Kugel, Cylinder, Undoloide des Hrn. Plateau usw.; denn, wenn man diese Flächen im Laminarzustand erhält, üben sie immer einen Druck auf das von ihnen eingeschlossene Luftvolum aus; und wenn man irgend ein Stück der Figur bersten machte, so würde diese gänzlich verschwinden. Ich war daher genöthigt mit Minimalflächen oder Flächen mit nullgleicher Mittelkrümmung zu operiren. In Laminarform dargestellt, üben sie keinen Druck auf die mit ihnen in Berührung stehende Luft aus, und daher war es mir möglich sie stückweise zu sprengen, ohne sie in demselben Augenblick ganz zu zerstören.

Ich machte zuvörderst einige Versuche mit der Catenoide d. h. mit der Fläche, die durch Umdrehung einer Kettenli-

nie um eine gegen ihre Symmetrie-Axe winkelrechte Gerade erzeugt wird. Zur Darstellung dieser Gleichgewichtsfigur bediente ich mich des von Hrn. Plateau beschriebenen Verfahrens¹⁾, darin bestehend, daß man zwei Ringe von z. B. 70^{mm} Durchmesser anwendet, deren einer von drei Füßen getragen wird, während der andere mit einer Gabel versehen ist, mittelst deren man ihn mit der Hand hält oder nach Bedürfnis auf einem Gestell befestigt. Man beginnt damit, die beiden Ringe fast in Contact zu setzen, und füllt nun den kleinen Raum zwischen ihnen mittelst eines Pinsels mit Glycerinflüssigkeit aus. Dann hebt man den oberen Ring und sieht nun zwischen ihnen die gesuchte Curve sich bilden. Es ist gut, den beiden Ringen einen Abstand zu geben, der kleiner ist als zwei Drittel ihres Durchmessers, weil sonst das Gleichgewicht instabil wird. Nachdem ich so eine Catenoïde dargestellt hatte, brachte ich einen geschlossenen Faden von 14 Centm. Länge sehr vorsichtig an dieselbe: vermöge seines Gewichtes gelangte er sogleich zu unterst der Figur, gewöhnlich eine schmale Lamelle, eingeschlossen haltend; als ich diese bersten ließ, äußerte sich die Spannung der Flüssigkeit nach allen Seiten, die Gestalt der übrig bleibenden Lamelle schien nicht geändert zu seyn, und der Faden gestaltete sich zu einer vollkommen stabilen und symmetrischen, windschiefen Curve. Wenn ich den oberen Ring mit der Hand hielt und der Catenoïde nach und nach verschiedene Höhen gab, konnte ich die Gestalt der vom Faden beschriebenen Curve verändern. War die Höhe nur ein oder zwei Centimeter, so beobachtete ich zwei symmetrische Bögen, einen dies- und einen jenseits einer lothrechten, durch die Axe der Catenoïde gehenden Ebene; der Rest des Fadens blieb an den beiden Drahttringen haften. In dem Maaße als ich letztere mehr von einander entfernte, sonderten sich die daran haften gebliebenen Theile ab, und die beiden symmetrischen Bögen näherten sich einander, ver-

1) *Recherches expér. et théor. sur les figures d'équilibre d'une masse liquide sans pesanteur, Sér. V, §. 15 (Mém. de l'acad. roy. de Belgique T. XXXIII. — Ann. Bd. 114, S. 597).*

längerten sich mehr und nahmen an Krümmung ab. Als ich fortfuhr, den oberen Ring zu heben, sah ich die windschiefe Curve continuirlich werden und den unteren Ring tangiren.

Kaum ist nöthig hinzuzufügen, daß man auch den Versuch so anstellen kann, daß man zwei Punkte des biegsamen Fadens an den z. B. oberen Ring befestigt, und darauf den zwischen diesem Ring und dem Faden befindlichen Theil der Lamelle bersten macht.

Ich wiederholte darauf dieselbe Operation an der Fläche, die zur Gleichung hat:

$$4 \sin mz = (e^{mz} - e^{-mz}) (e^{mz} - e^{-mz})$$

und deren Darstellungsweise im laminaren Zustand ich neuerlich beschrieben habe. ¹⁾ Sie gelangen mit derselben Leichtigkeit.

Ich sagte vorhin, daß diese Versuche zu gewissen genauen Bestätigungen der Theorie geeignet seyen. Gesetzt nämlich, wir hätten vor, das folgende allgemeine Problem mathematisch zu lösen:

Gegeben: eine im Gleichgewicht befindliche Laminarfläche; gesucht: die Gestalt, die ein sehr biegsamer, unausdehnbarer, nicht schwerer Faden annimmt, wenn er an seinem äußeren Umriss bloß von der Contractionskraft der flüssigen Lamelle sollicitirt wird; der Faden mag übrigens eine geschlossene Curve bilden oder in zwei Punkten befestigt seyn an dem Drahtgerippe, welches der besagten Fläche als Stütze dient.

Zuvörderst ist einleuchtend, daß die Kraft, welche den Faden in jedem Punkt sollicitirt, winkelrecht zu der Curve ist, und in der Tangentialebene liegt, die von diesem Punkt an die Laminarfläche gelegt wird. Ueberdies nehme ich mit Hrn. Lamarle an, daß diese Spannung überall dieselbe Intensität habe. Diefes gesetzt, sey S die constante Contractionskraft der flüssigen Lamelle, seyen λ, μ, ν die Winkel,

1) *Discussion et réalisation expérimentale d'une surface particulière à courbure moyenne nulle (Bull. de l'acad. roy. de Belgique, Sér. II, T. XXI, p. 552.)*

welche sie in irgend einem Punkte des Fadens, dessen Coordinaten x, y, z sind, mit den rechtwinklichen Axen macht, sey t die Spannung des Fadens in diesem Punkt und s der Bogen der gesuchten Curve. Dann haben wir folgende drei Gleichungen, welche die nothwendigen und hinlänglichen Bedingungen für das Gleichgewicht des Fadens ausdrücken:

$$\left. \begin{aligned} S \cos \lambda + \frac{d\left(t \frac{dx}{ds}\right)}{ds} &= 0 \\ S \cos \mu + \frac{d\left(t \frac{dy}{ds}\right)}{ds} &= 0 \\ S \cos \gamma + \frac{d\left(t \frac{dz}{ds}\right)}{ds} &= 0 \end{aligned} \right\} \dots \dots (1)$$

Multipliciren wir diese drei Gleichungen respective mit $\frac{dx}{ds}, \frac{dy}{ds}, \frac{dz}{ds}$, vollziehen die angedeuteten Derivationen, und addiren die drei ersten Glieder, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} S \left[\cos \lambda \frac{dx}{ds} + \cos \mu \frac{dy}{ds} + \cos \gamma \frac{dz}{ds} \right] \\ + \left[\left(\frac{dx}{ds} \right)^2 + \left(\frac{dy}{ds} \right)^2 + \left(\frac{dz}{ds} \right)^2 \right] \frac{dt}{ds} \\ + \left[\frac{dx}{ds} \cdot \frac{d^2 x}{ds^2} + \frac{dy}{ds} \cdot \frac{d^2 y}{ds^2} + \frac{dz}{ds} \cdot \frac{d^2 z}{ds^2} \right] t = 0. \end{aligned}$$

Nun ist das Trinom

$$\cos \lambda \frac{dx}{ds} + \cos \mu \frac{dy}{ds} + \cos \gamma \frac{dz}{ds}$$

offenbar Null, weil die Spannung der flüssigen Lamelle normal auf der Curve ist; andererseits weiß man, dafs:

$$\left(\frac{dx}{ds} \right)^2 + \left(\frac{dy}{ds} \right)^2 + \left(\frac{dz}{ds} \right)^2 = 1$$

und folglich

$$\frac{dx}{ds} \cdot \frac{d^2 x}{ds^2} + \frac{dy}{ds} \cdot \frac{d^2 y}{ds^2} + \frac{dz}{ds} \cdot \frac{d^2 z}{ds^2} = 0.$$

Mithin reducirt sich die obige Gleichung auf:

$$\frac{dt}{ds} = 0,$$

woraus

$$t = \text{const.}$$

eine Formel, welche der Ausdruck des folgenden allgemeinen Gesetzes ist:

1. *Wie auch die Laminarfläche beschaffen sey, auf welcher der biegsame Faden sich befindet, so ist doch die Spannung dieses überall dieselbe.*

Dies Resultat erlaubt, den Gleichungen (1) folgende einfachere Gestalt zu geben:

$$t \frac{d^2 x}{ds^2} = -S \cos \lambda; \quad t \frac{d^2 y}{ds^2} = -S^2 \cos \mu; \quad t \frac{d^2 z}{ds^2} = -S^2 \cos \nu.$$

Diese drei Relationen quadriert und addirt, geben:

$$t^2 \left[\left(\frac{d^2 x}{ds^2} \right)^2 + \left(\frac{d^2 y}{ds^2} \right)^2 + \left(\frac{d^2 z}{ds^2} \right)^2 \right] = S^2.$$

Wenn nun ρ den Krümmungsradius in irgend einem Punkt an einer Curve vorstellt, so hat man immer nach einem Theorem der Differentialrechnung:

$$\rho = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{d^2 x}{ds^2} \right)^2 + \left(\frac{d^2 y}{ds^2} \right)^2 + \left(\frac{d^2 z}{ds^2} \right)^2}}.$$

Wir haben folglich auch

$$\frac{t^2}{\rho^2} = S^2$$

woraus, abgesehen vom Zeichen:

$$\frac{t}{\rho} = S.$$

Daraus fließen zwei andere, sehr einfache und ganz allgemeine Thatsachen:

2. *Die Curve, welche ein biegsamer, unausdehnbarer und gewichtsloser Faden durch Wirkung der Contractionskraft einer in Gleichgewicht befindlichen flüssigen Lamelle annimmt, hat überall denselben Krümmungsradius.*

3. *Das Verhältniß zwischen der Spannung des Fadens und dem Krümmungsradius ist constant und gleich der Contractionskraft der flüssigen Lamelle.*

Die soeben aus den Principien der Statik hergeleiteten Gesetze stimmen vollkommen überein mit den Folgerungen, die man in Betreff der uns beschäftigenden Aufgabe aus

der Variationsrechnung ziehen kann. In der That, stellt man sich die Aufgabe: zu finden auf irgend einer Fläche eine geschlossene oder durch zwei gegebene Punkte einer festen Curve gehende Curve, welche entweder für sich oder mit der festen Curve das möglich größte Areal einschließt, so gelangt man zu dem Resultat, daß, wenn ϑ der Winkel ist, den der Krümmungsradius ρ der gesuchten Curve mit der Normale der Fläche macht, man immer hat ¹⁾:

$$\frac{\sin \vartheta}{\rho} = \text{const.}$$

Wenn nun, wie im gegenwärtigen Fall, der Krümmungsradius immer in der Tangentialfläche der Curve liegt, so hat man offenbar

$$\sin \vartheta = 1, \text{ woraus } \rho = \text{const.},$$

wie wir vorhin bewiesen haben.

Sehen wir jetzt, bis wieweit die auseinandergesetzte Theorie von der Erfahrung bestätigt wird.

Zuvörderst haben wir gesehen, daß der Seidenfaden auf einer ebenen Lamelle entweder einen Kreisbogen oder einen vollständigen Kreis bildet, jenachdem seine Enden mit zwei Punkten des Drahtgeripps oder unter sich verknüpft sind; in diesem Fall ist also dem Gesetz der Constanz des Krümmungsradius genügt. Andererseits ist es *a priori* einleuchtend, daß die Spannung des Fadens in jedem seiner Punkte gleich ist, weil längs der ganzen Curve vollkommene Symmetrie herrscht; überdiß ist klar, daß diese Spannung unabhängig ist von der Länge des benützten Theils, sobald der Krümmungsradius des Bogens unveränderlich bleibt; denn das in einem vollständigen Kreise vorhandene Gleichgewicht wird nothwendig auch in irgend einem Bogen dieses Kreises vorhanden seyn, wenn man an den Enden des Bogens eine der Spannung des kreisrunden Fadens gleiche und entgegengesetzte Kraft wirken läßt.

Was das dritte Gesetz betrifft, dasjenige, welches die Gleichheit zwischen der Zugkraft der Flüssigkeit und dem

1) Siehe z. B.: *Leçons de calcul des variations* par MM. Lindelöf et Moigno, p. 292 — 296, oder *Exposé géométrique du calcul différentiel et intégral* par M. Lamarle, pt. III, p. 576 — 570.

Verhältniß der Spannung des Fadens zu seinem Krümmungsradius ausdrückt, so haben wir es folgendermaßen bestätigen können.

Man nehme ein großes Quadrat von Eisendraht $abcd$ (Fig. 4, Taf. I) von ungefähr 20 Centm. in Seite, und getragen von einer Gabel; befestige das eine Ende des Seidenfadens in einem Punkte m des Gerippes, und an dem anderen eine kleine Last, z. B. ein Wachskügelchen. Hierauf bilde man eine horizontale, flüssige Lamelle, benütze ein Stück des Fadens vom Punkte m ab und lege es auf die flüssige Oberfläche, während man das Wachskügelchen mit der Hand hält und den freien Theil des Fadens eine lothrechte Richtung giebt. Bringt man nun die vom Faden und Drahtgeripp begränzte Fläche zum Platzen, so spannt sich sogleich der Faden, und wenn man die Last nach und nach hebt, sieht man den benähten Theil allmählig sich vergrößern; nur müssen diejenigen Portionen des Fadens, welche auf diese Weise den schon der Spannung der Flüssigkeit ausgesetzten sich hinzufügen, vorher etwas befeuchtet worden seyn, weil sonst die Lamelle platzen würde. Wenn man glaubt, daß zwischen der Spannung des Seidenfadens und dem von ihm getragenen Gewicht beinahe Gleichgewicht eingetreten ist, hebe man sanft das Gerippe, indem man es um die Seite ab dreht, doch so, daß diese immer horizontal bleibe; sobald die Lamelle beinahe lothrecht ist, lasse man das Gewicht los, und beobachte sorgfältig, in welchem Sinne dieses sich bewegt; sinkt es, so geschieht dies offenbar, weil der von der Flüssigkeit ausgeübte Zug zu schwach ist, und zufolge der Theorie muß man dann den Radius des Kreisbogens wachsen lassen, was geschieht, wenn man den Abstand des festen Punktes m vom letzten benähten Element n vergrößert und zugleich eine neue Portion des Seidenfadens der Wirkung der Flüssigkeit unterwirft. So kann man der Curve beinahe die Gestalt eines Halbkreises erhalten. Wenn dagegen die Last steigt, muß man den Radius des Kreisbogens verringern. Man suche auf diese Weise zum Gleichgewicht zu kommen, und versichere sich, daß die erhaltene Curve ein Halbkreis ist, indem man

mittelst eines Zirkels untersucht, ob die Maximalhöhe eo gleich ist dem halben Abstand mn . Wenn das Gewicht unbewegt bleibt, stellt man die Lamelle genau lothrecht; im Allgemeinen wird noch Gleichgewicht da seyn; allein es verdankt sein Daseyn nur der Reibung, die im Punkte n , wo der Faden die Lamelle verläßt, ausgetübt wird. In der That sieht man, abgesehen von dieser Reibung, dafs, wenn das Gewicht sinkt, der Radius des Kreisbogens abnimmt, in welchem Fall die Spannung des Fadens gleichfalls abnimmt, und die Bewegung sich in demselben Sinne fortsetzen mufs. Steigt dagegen die Last, so nimmt der Krümmungshalbmesser und folglich auch die Spannung des Fadens immer mehr zu, was der angefangenen Bewegung eine stets wachsende Geschwindigkeit einprägt.

Diefs gesetzt, sobald nun, vermöge des eben bezeichneten kleinen Widerstandes, Gleichgewicht eingetreten ist, notire man den Durchmesser mn der Curve, durchschneide den Faden beim Punkte n und wäge die Last mit dem daran sitzenden Fadenende. Wenn die obige Theorie richtig ist, müssen die Verhältnisse zwischen den Gewichten und den entsprechenden Krümmungsradien einander gleich seyn. Ich habe sonach eine Reihe von zehn Versuchen gemacht und die in folgender Tafel angegebenen Zahlen erhalten. Die erste Spalte enthält, nach abnehmender Gröfse geordnet, die Gewichte t in Milligrammen; die zweite die Krümmungsradien ρ in Millimetern, und die dritte die entsprechenden Werthe des Verhältnisses beider.

t	ρ	$t:\rho$
531	95,0	5,59
419	75,0	5,50
202	35,5	5,72
153	28,0	5,46
140	22,0	6,36
120	18,0	6,67
118	18,75	6,29
102	17,4	5,86
101	15,7	6,43
60	9,5	6,32

Mittelwerth 6,029.

Wie man sieht, kommen die Werthe von $t : \rho$ einander hinreichend nahe, um die Constanz des Verhältnisses der Spannung des Fadens zum entsprechenden Krümmungsradius darzuthun. Die übrigens unregelmäßig vertheilten Abweichungen müssen besonders der Natur des vor den Messungen herzustellenden Gleichgewichts und der veränderlichen Wirkung der Reibung zugeschrieben werden, welche letztere, wenn der Krümmungsradius klein ist, mehr Einfluss in dem einen als in dem anderen Sinn ausübt. Zwar giebt es noch eine schwache Fehlerquelle, entspringend aus dem Gewicht der benähten Portion des Fadens und der kleinen daran hängenden Masse; allein diese Störungsursache, die offenbar mit der Länge der benähten Portion zunimmt, hat immer zum Effect, die Spannung t und folglich auch das Verhältniss $t : \rho$ zu vermindern, und dieser Effect scheint wirklich auf die Zahlen der dritten Spalte der obigen Tafel eingewirkt zu haben.

Wir haben oben gesehen, dass das theoretische Verhältniss $t : \rho$ die Spannung der flüssigen Lamelle ausdrückt. Mit der angewandten Glycerinflüssigkeit erhielt ich also für die Intensität dieser Kraft den angenäherten Werth 6,029, als Mittel aus den zehn Zahlen der letzten Spalte der Tafel: das will sagen: die Spannung einer Lamelle von dieser Flüssigkeit beträgt ungefähr 6,03 Milligramm auf ein Millimeter Länge. Dies Resultat gilt für die doppelte Kraft, welche beide Seiten der Lamelle ausüben; mithin beträgt die oberflächliche Spannung der angewandten Glycerinflüssigkeit ungefähr 3 Milligrm. pro Millimeter.

Für ebene Lamellen scheinen mir demnach die Versuche eine genügende Uebereinstimmung mit den drei aus den Principien der Statik hergeleiteten Gesetzen darzubieten. Für krumme Lamellen bietet die directe und strenge Bestätigung dieser Gesetze große Schwierigkeiten dar. Bei allen Versuchen, welche ich in dieser Beziehung gemacht, schienen mir die windschiefen Curven, welche der Seidenfaden annahm, überall denselben Krümmungsradius zu haben; allein um mich streng davon zu überzeugen, hätte ich zu sehr lan-

gen und verwickelten Rechnungen schreiten müssen. Alles läßt mich jedoch glauben, daß in diesem Fall, wie in dem von ebenen Lamellen, die Beobachtung ebenfalls die Theorie bestätigen würde.

II. Gleichgewicht eines an einer flüssigen Lamelle hängenden Metallringes.

Bei den Versuchen über die Catenoïde hatte ich bemerkt, daß wenn ich den oberen Ring nach der einen oder andern Seite aus seiner normalen Lage entfernte, die Lamelle oft den unteren Ring mit sich führte, was offenbar eine Folge der Spannung der Flüssigkeit war. Ich schloß daraus, daß der untere Ring, wenn man ihn hinreichend leicht machte, an der flüssigen Lamelle hängen und im Gleichgewicht mit deren Contractionskraft bleiben würde. Um mich davon zu überzeugen, liefs ich einen Ring aus Eisendraht von 53^{mm},3 Durchmesser und 0^{mm},6 Dicke anfertigen, getragen von drei Füßen, gleichfalls von Eisendraht, von 25^{mm} Länge und 0^{mm},25 Dicke. Nachdem dieser zuvor mit Glycerinflüssigkeit benäßte Ring mit seinen Füßen auf einen Tisch gestellt worden, näherte ich ihn dem großen mit Gabel versehenen Ring (Fig. 5, Taf. I), auf welchem eine flüssige Lamelle gebildet war. Sobald diese an den kleinen Ring haftete, hob ich sanft den großen Ring. Die von dem unteren Ring eingeschlossene Portion der Lamelle blieb eben, allein der ringförmige Theil krümmte sich, wie zu erwarten, zu einem Stück der Catenoïde. Als ich den oberen Ring mehr hob, trat bald ein Moment ein, wo das untere System mit fortgezogen ward und darauf an der flüssigen Lamelle hängen blieb. Die Fig. 5 stellt das System in halber Gröfse im Gleichgewicht dar; das Stück der Catenoïde ist schattirt. Ich überzeugte mich, daß die Stabilität des Gleichgewichts vollkommen war, denn wenn ich so stark auf die kreisrunde Lamelle blies, daß das hängende System sank, sah ich das Stück der Catenoïde sich verlängern, ohne zu bersten; und sowie ich mit dem Blasen aufhörte, stieg der kleine Ring rasch empor.

Dieser Versuch erlaubt nicht nur, das Daseyn der Spannung flüssiger Lamellen auf eine ganz elegante Weise nachzuweisen, sondern auch die Intensität dieser Kraft annähernd zu ermitteln. In der That, kennt man die mittleren Durchmesser ¹⁾ und den lothrechten Abstand der Ringe, so kann man das Stück der Kettenlinie bestimmen, welches durch seine Umdrehung um die Linie der Centra beider Kreise die erhaltene Fläche beschreiben würde. Dann kann man den Winkel α berechnen, welchen die Tangente an dem tiefsten Punkt der erzeugenden Curve mit der Verticalen macht; und diese Tangente giebt genau die Richtung, nach welcher die Spannung S der Lamelle auf den hängenden Ring wirkt, um ihn in Ruhe zu halten. Dann ist klar, daß die Summe der verticalen Componenten dieser Spannung längs dem ganzen unteren Ringe dem Gewichte des getragenen Systems das Gleichgewicht hält. Man hat also wenn man p dieses Gewicht und r den mittleren Radius des unteren Ringes nennt,

$$2\pi r S \cos \alpha = p$$

woraus

$$S = \frac{p}{2\pi r \cos \alpha}.$$

Diese Formel zeigt uns nun recht, warum das Gleichgewicht des Ringes ein sehr stabiles ist; denn so wie man das System sinken läßt, nimmt der Winkel α ab, $\cos \alpha$ aber nimmt zu, gleichwie die daraus entspringende, von unten nach oben gerichtete Wirkung $2\pi r S \cos \alpha$; der Ring steigt also und überschreitet seine Gleichgewichtslage, um bald hernach wieder darin zurückzukehren, denn dann überwiegt das Gewicht p .

Die Untersuchung des Winkels α giebt zu ziemlich langen Rechnungen Anlaß; um sie zu vermeiden, suchte ich α möglichst wenig von 0 verschieden zu machen. Zu dem Ende belastete ich den Dreifuß des unteren Ringes bis die Tangente am untersten Punkt beinahe, wenn auch nicht, strenge lothrecht war. Auf diese Weise brauchte ich, um einen genä-

1) Ich verstehe unter mittlerem Durchmesser die halbe Summe des äußeren und inneren Durchmessers.

herten Werth von S zu haben, das Gewicht des aufgehängten Systems nur zu dividiren durch den Umfang des kleinen Ringes. Ich bewerkstelligte den Versuch wie folgt. Zum oberen Umkreis nahm ich nicht einen mit Gabel versehenen Ring (Fig. 6 Taf. I), sondern einen von drei etwa 5 Centm. langen Füßen getragenen Ring; und was den kleinen Ring betraf, so befestigte ich an seinen Füßen eine Papierscheibe zur Aufnahme der Last. Nachdem ich in dem großen Ring eine flüssige Lamelle hergestellt, stellte ich ihn recht horizontal auf seine Füße und brachte von unten her das System des kleinen Ringes in Contact mit der Lamelle; dann ließ ich dies System vorsichtig los, worauf es an der Laminarfläche hängen blieb. Hierauf brachte ich die kreisrunde Lamelle zum Bersten und wartete 5 Minuten, nach Ablauf welcher ich mittelst einer Spitze aus Fließpapier die kleine, längs dem unteren Ring angehäuften flüssigen Masse aufsaugen ließ. Durch Aufstreuen von Sand auf die Papierscheibe belastete ich nun das System bis zu dem Moment, wo die Tangente am untersten Punkt der erzeugenden Kettenlinie sich wenig von der Verticale entfernte, wartete abermals 5 Minuten und nahm nun die neue Quantität Flüssigkeit, welche den kleinen Ring umgab, so gut wie möglich fort. Diesen immer sorgfältig horizontal haltend, vergrößerte ich dann langsam die Last, aber um kleinere Portionen, in dem Maasse als ich mich mehr dem Punkte näherte, wo die Tangente am untersten Punkt der Curve vertical wurde. Ge- setzt, dieser Punkt wäre erreicht: dann würde das schwebende Gewicht seinen Maximumwerth erreicht haben und das Gleichgewicht nicht mehr stabil gewesen seyn. Um diese Eigenthümlichkeit recht zu verstehen, sey bemerkt, daß wenn die Tangente genau vertical ist, der untere Ring durch den Scheitel der Meridian-Kettenlinie geht. Wenn also der Ring aus irgend einer Ursache noch um die geringste Größe sinkt, so überschreitet er den besagten Scheitel und die Tangente muß sich im entgegengesetzten Sinne neigen. Von diesem Moment an nimmt α zu und folglich die Wirkung $2\pi r S \cos \alpha$ der Spannung ab, so daß das

Gewicht fortfahren muß zu sinken. Die Beobachtung bestätigt dies genau; so wie der Ring so weit gesunken war, daß er sich auf den Tisch stützte, konnte ich die Lamelle zerstören, ohne befürchten zu müssen, die Last und deren Gewicht zu derangiren. Auf diese Weise machte ich eine Reihe von zehn Versuchen; folgende Zahlen geben in Milligrammen die successiv erhaltenen Maximal-Gewichte:

1012	1001	1027	1050	1011
1005	1008	1021	1001	1068.

Diese Werthe kommen einander hinreichend nahe, bis auf zwei, die den kleinsten um respective 49 und 67 Milligrm. übersteigen. Diese ziemlich bedeutenden Abweichungen rühren wahrscheinlich von einer Fehlerquelle her, die mir entgangen ist, z. B. von einem Tropfen Flüssigkeit, welcher sich beim Bersten der Lamelle der Last hinzugefügt hat. Wie dem auch sey: Nimmt man das Mittel aus den zehn Werthen und dividirt es durch $2\pi r = 167,45$, so findet man

$$S = \frac{1020^{\text{gr.}}}{167,45} = 6^{\text{gr.}},093.$$

Schließt man die beiden stärksten Werthe aus und nimmt das Mittel aus den übrigen acht, so erhält man:

$$S = \frac{1010^{\text{gr.}}}{167,45} = 6^{\text{gr.}},031.$$

Diese Zahlen, welche die Spannung einer catenoidalen Lamelle pro Millimeter bezeichnen, weichen, wie man sieht, wenig ab von dem Werth, welchen ich, bei meinen Versuchen über das Gleichgewicht eines biegsamen Fadens auf einer ebenen Lamelle für S erhalten habe. Es gelang mir also, die Richtigkeit des vorhin angenommenen Satzes von der vollständigen Unabhängigkeit zwischen der Spannung und der Krümmung einer flüssigen Lamelle durch directe Beobachtung zu unterstützen.

V. *Einige Versuche über die specifische Wärme
allotroper Modificationen;
von A. Bettendorff und A. Wüllner.*

In seiner grossen Arbeit über die specifische Wärme starrer und tropfbar flüssiger Körper ¹⁾ spricht Hr. Kopp die Ansicht aus, dass allotropen und dimorphen Modificationen derselben Substanz dieselbe specifische Wärme zukomme ²⁾, während man sonst, besonders aus Hrn. Regnaults Versuchen über die specifische Wärme der verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs ³⁾, den Schluss gezogen hatte, dass den allotropen Modificationen derselben Substanz eine wesentlich verschiedene specifische Wärme zukommen könne. Hr. Kopp sieht die von Hrn. Regnault für Graphit angegebene specifische Wärme 0,20187 als zu gross an, indem er glaubt, dass die beim Eintauchen poröser Körper in Folge des Benetzens frei werdende Wärme für die porösen Formen des Kohlenstoffs die specifischen Wärmen so beträchtlich hätte grösser werden lassen als für compactere. Er selbst findet nach seiner Methode, bei welcher diese Fehlerquelle nicht vorhanden ist, für natürlichen Graphit 0,174 und für Hochofengraphit 0,166, während Hr. Regnault für Diamant 0,14687 angiebt. Diesen Einwurf hält Hr. Kopp auch gegenüber den neuesten Versuchen der Hrn. Regnault in einer Anmerkung zu der von diesem mitgetheilten Notiz aufrecht ⁴⁾.

Im vergangenen Winter hatte der eine von uns für eine der Königl. landwirthschaftlichen Akademie zu Poppelsdorf gehörende Sammlung von Bodenarten die specifischen Wärmen zu bestimmen übernommen, und da es bei dieser Un-

1) Kopp, Liebig's Ann. III. Supplementband.

2) Kopp, a. a. O. S. 300 ff.

3) Regnault, *Annales de chim. et de phys.* III. Sér. T. I. — Pogg. Ann. Bd. 53.

4) Liebig's Ann. Bd. 141.

tersuchung darauf ankam in nicht zu großer Frist eine beträchtliche Anzahl von Bestimmungen zu machen, so wurde zu diesen Versuchen die Kopp'sche Methode benutzt. Bei dieser Gelegenheit machten wir einige Versuche über die spezifische Wärme zweier Modificationen des Arsens, welche eine beträchtliche Verschiedenheit in den Dichten zeigten ¹⁾, und dehnten dann, als sich hier merklich verschiedene spezifische Wärmen ergaben, unsere Versuche über einige andere Substanzen, besonders auch über die verschiedenen Formen des Kohlenstoffs aus. Da gerade die von Hrn. Regnault angegebenen großen Unterschiede in den spezifischen Wärmen des Graphits und Diamants zu der Annahme führten, daß allotropen Modificationen eine wesentlich verschiedene spezifische Wärme zukommen könne, so schien es um so mehr von Interesse nach der Kopp'schen Methode die verschiedenen Kohlenformen zu untersuchen, als ein von Hrn. Kopp nicht genügend beobachteter Umstand die von ihm für Graphit gegebene Zahl zu klein erscheinen liefs.

Hr. Kopp bringt bei seinen Versuchen keine Correction wegen der Temperatur der Umgebung an und hat die daraus entspringende Unsicherheit der Versuchsergebnisse dadurch zu vermindern gesucht, daß er die Temperatur des Wassers im Calorimeter vor dem Eintauchen des erwärmten Körpers niedriger seyn liefs, als die der umgebenden Luft; er hat eine Vergleichbarkeit der von ihm für verschiedene Substanzen erhaltenen Resultate dadurch zu sichern gesucht, daß er immer möglichst unter denselben Umständen operirte, nämlich das Temperaturmaximum im Calorimeter die Temperatur der Umgebung immer um nahezu dieselbe Gröfsen von 2° C. übersteigen liefs. Die Anfangstemperatur des Calorimeters ist bei den Versuchen des Hrn. Kopp aber fast nie ebenso weit unter der Temperatur der Umgebung, deshalb ist bei den Versuchen die Compensation nicht erreicht, und die Werthe für die spezifischen Wärmen müssen etwas zu klein ausfallen.

1) Bettendorff, Liebig's Ann. Bd. 144.

Der Einfluss der Temperatur der Umgebung tritt auch unzweideutig bei den Versuchen des Hrn. Kopp mit Gaskohle und Graphit hervor. Je näher die Anfangstemperatur der Temperatur der Umgebung kommt und je weiter die Endtemperatur von derselben entfernt ist, um so kleiner sind die gefundenen specifischen Wärmen. So sind bei den Versuchsreihen mit Gaskohle im Mittel die Temperaturen und specifischen Wärmen:

	Anfangstemp.	Lufttemp.	Endtemp.	spec. W.
I. Versuchsreihe	18°,17	19°,05	20°,80	0,188
II. „	20°,18	20°,65	22°,55	0,181
Bei den Versuchen mit Graphit von Ceylon				
I. Versuchsreihe	18°,13	19°,05	20°,80	0,183
III. „	19°,45	19°,95	21°,95	0,173
II. „	18°,34	18°,85	21°,06	0,165
Bei den Versuchen mit Hochofengraphit				
I. Versuchsreihe	18°,38	18°,85	20°,90	0,167
II. „	19°,44	19°,95	22°,05	0,164

Das bei unsern Versuchen eingehaltene Verfahren schloß sich im wesentlichen an das des Hrn. Kopp an; der zu untersuchende Körper wurde in einem kleinen Gläschen, mit soviel Wasser, daß er vollständig von demselben bedeckt war, eingeschlossen in einem auf etwa 60° erwärmten Quecksilberbade erhitzt, welches in einiger Entfernung von dem Calorimeter auf einem Sandbade aufgestellt war. Das Calorimeter war in einen weiten Glaszylinder gesetzt, um es vor den Temperaturschwankungen der Umgebung, besonders vor der Strahlung des Quecksilberbades besser zu schützen und so die durch die Temperatur der Umgebung bedingte Aenderung der Temperatur regelmäßiger zu machen und sicherer in Rechnung ziehen zu können. Das Calorimeter war etwas größer als das des Hrn. Kopp, es enthielt etwa 44 Grm. Wasser, war aber vom feinsten Messingblech gemacht, so daß es nur 11,723 Grm. wog.

Die bei den Versuchen benutzten Thermometer waren von Hrn. Geißler hier in Bonn; das zur Temperaturbestimmung des erwärmten Körpers oder des Quecksilberba-

des dienende war ein in zehntel Grade getheiltes Normalthermometer, es gestattete $0^{\circ},05$ abzulesen. Zur Temperaturbestimmung des Calorimeters diente ein eigens für diese Versuche angefertigtes in $0^{\circ},02$ C. getheiltes Thermometer; das Gefäß desselben hatte eine der Höhe des Wassers im Calorimeter gleiche Länge.

Das Thermometer reichte von 11° bis 26° ; die Länge eines Grades ist etwas mehr als 20^{mm} , die eines fünfzigstel Grades daher etwa $0,4^{\text{mm}}$, so daß man mit aller Sicherheit $0^{\circ},01$ ablesen, ja nach $0^{\circ},005$ schätzen konnte. Mehrfach während der Versuche angestellte Vergleichen ergaben als Differenz in den Angaben beider $0^{\circ},15$, um welche das Normalthermometer niedriger stand. Zu den Bestimmungen der Lufttemperatur in dem das Calorimeter umgebenden Glasringe wurde ebenfalls ein Geißler'sches in $0^{\circ},2$ getheiltes Thermometer benutzt:

In einer Beziehung haben wir indess zur Erzielung genauerer Resultate die Einfachheit des Kopp'schen Verfahrens verlassen, wir haben nämlich den Gang der Temperatur während der ganzen Dauer des Versuches verfolgt, in derselben Weise, wie es von den HH. Neumann und Regnault bei ihren Versuchen geschah. Der eine von uns beobachtete an einem Secundenzähler die Zeit und markirte jedesmal die 20. Secunde, in welcher dann der andere die Temperatur ablas. Die Beobachtung der Temperatur begann viermal 20 Secunden vor dem Eintauchen des erwärmten Körpers, und letzteres wurde dann so regulirt, daß mit dem Schlage der 80. Secunde der erwärmte Körper in das Kühlwasser eingesenkt wurde. Die Beobachtung der Temperatur des Calorimeters wurde dann von 20 zu 20 Secunden so lange fortgesetzt, bis nach erfolgter Abkühlung des eingetauchten Körpers die Temperatur des Calorimeters sich wieder ganz regelmäßig änderte. Hierdurch wurde einmal erreicht, daß man die Temperaturcorrection in Folge des Einflusses der umgebenden Luft genau berechnen konnte, dann aber war es nicht nöthig eine immerhin unsichere Correction dafür anzubringen, daß im Momente

des Maximums die Temperatur des erwärmten Körpers noch etwas höher seyn kann als jene des Calorimeters. Denn das regelmäßige Sinken der Temperatur nach vortübergegangenem Maximum der Temperatur beweist, daß das Calorimeter von dem eingetauchten Körper keine Wärme mehr erhält.

Die Temperaturcorrection wegen des Einflusses der Umgebung wurde dann nach der Regnault'schen Methode, wie sie Hr. Pfandler mitgetheilt hat¹⁾, berechnet.

Auf diese Weise ergab sich zunächst, daß bei dieser Art zu experimentiren eine Ausgleichung der von dem Calorimeter aufgenommenen und abgegebenen Wärme nur dann stattfindet, wenn die Anfangstemperatur des Calorimeters um mehr als drei viertel des Temperaturintervalls, durch welches die Temperatur des Calorimeters steigt, niedriger ist als die Temperatur der Umgebung, indem das Calorimeter schon in den ersten 20" mehr als 0,75 der ganzen bei dem Versuch stattfindenden Temperaturerhöhung erhält. Zum Belege diene folgender Versuch, der zugleich als Beispiel für das ganze Verfahren gelten mag.

Es waren 4,575 Grm. Graphit mit 3,346 Grm. Wasser in einem Gläschen, dessen Wasserwerth aus drei fast vollkommen übereinstimmenden Versuchen sich zu 0,468 ergeben hatte, in dem Quecksilberbade auf 66°,05 erwärmt. Das Calorimeter enthielt 43,87 Grm. Wasser; der Wasserwerth des Calorimeters, des eintauchenden Rührers und des Thermometergefäßes betrug 1,41, so daß der Wasserwerth des Calorimeters mit Wasser genau 45,28 betrug.

Die beobachteten Temperaturen waren folgende:

Nach Sekunden	Temp.	Temp. d. Luft
0. 20"	19°,78	
1. 20	19,80	
2. 20	19,82	
3. 20	19,84	23°,4
4. 20	Moment des Eintauchens	
5. 20	23,54	

¹⁾ Pfandler, Diese Annalen Bd. 129.

Nach Secunden	Temp.	Temp. d. Luft
6. 20''	24°,10	
7. 20	24 ,19	
8. 20	24 ,21	
9. 20	24 ,22	
10. 20	24 ,22	
11. 20	24 ,22	
12. 20	24 ,22 —	
13. 20	24 ,215	
14. 20	24 ,210	
15. 20	24 ,210 —	
16. 20	24 ,205	
17. 20	24 ,20	23°,6

Wie man sieht, war hier in den ersten 20'' die Temperatur schon um $\frac{1}{5}$ des ganzen Temperaturintervalls gestiegen. Für den Moment des Eintauchens ergibt sich aus den vier ersten Beobachtungen die Temperatur des Calorimeters zu 19,86; von der 12. Beobachtung an fängt die Temperatur an zu sinken, und zwar gleichmäßig in jedem Zeitintervall um etwa 0°,003. Berechnet man nun hier die Temperaturcorrection nach der Regnault'schen Methode, indem man annimmt, daß bis zur 15. Beobachtung der Körper Wärme an das Calorimeter abgegeben, so findet man als das corrigirte Temperaturmaximum 24,222, also fast vollkommene Compensation.

Hr. Kopp unterbricht seine Versuche früher, gleich nach erkanntem Maximum, deshalb dürften seine Anfangstemperaturen allerdings nicht so tief unter der Temperatur der Umgebung seyn als in obigem Beispiele; indess glauben wir doch daß obiges Beispiel zeigt, daß Hr. Kopp's Werthe für Graphit etwas zu klein seyn müssen.

Daß bei dieser Art des Versuches im allgemeinen nicht die Genauigkeit erreicht werden kann, als bei den Versuchen der HH. Regnault und Neumann, das hat Hr. Kopp schon in seiner Arbeit hervorgehoben, die erreichbare Genauigkeit ist indess doch keine geringe, wenn man auf die Bestimmung der Correction wegen der Temperatur

der Umgebung gehörige Rücksicht nimmt, und zu den Temperaturbestimmungen des Calorimeters hinreichend feine Thermometer anwendet. Die nachfolgend mitgetheilten Versuche zeigen, daß die gefundenen Werthe im Allgemeinen nicht mehr als höchstens 2 Proc. von dem Mittel abweichen.

I. Specifische Wärmen der verschiedenen Formen des Kohlenstoffs.

1. Gaskohle.

Von einem großen Stücke sehr harter, dem Cabinette der Poppelsdörfer Akademie gehöriger, wahrscheinlich Pariser Gaskohle wurden eine Menge kleiner Stückchen zunächst in der Rothglühhitze mehrfach einem Strome von Bromdampf ausgesetzt, bis sich kein Brom Eisen mehr erkennen liefs, und kein Bromwasserstoff mehr wahrgenommen werden konnte. Dieselben wurden dann gewaschen, längere Zeit getrocknet und vor dem Gebrauche zu den Versuchen in einem Porcellantiegel heftig geglüht.

Beim Verbrennen in Sauerstoffgas gaben 1,9652 Grm. der so behandelten Kohle 0,0060 Grm. Asche. Die Kohle enthielt somit 0,30 Proc. fremde Bestandtheile.

Es wurden 3,695 Grm. Kohle mit 3,077 Grm. Wasser in einem Gläschen, dessen Wasserwerth zu 0,468 bestimmt war, im Quecksilberbade erhitzt und in einem Calorimeter abgekühlt, dessen Wasserwerth bei dem ersten Versuche 45,2736 bei den folgenden 45,28 Grm. betrug.

Die beobachteten Temperaturen sind:

Anfangstemp. des Calorimeters	Endtemp.	Correction	Temperatur d. Körpers	Spec. Wärme
θ_0	θ_n	C	T	c
17,90	22,20	— 0,02	67°,25	0,2047
18,99	23,16	0,00	67,0	0,2062
19,04	23,20	0,00	67,0	0,2044

Die Werthe von c ergeben sich aus diesen Zahlen nach der bekannten Formel:

$$c = \frac{W(\theta_n - \theta_0 + C) - w(T - \theta_n)}{p(T - \theta_n)}$$

worin W den Wasserwerth des Calorimeters, w den Wasserwerth des die Kohle enthaltenden Gläschens mit dem in demselben befindlichen Wasser und p das Gewicht der Kohle bedeutet.

In einer zweiten Versuchsreihe waren

$$W = 45,28; w = 3,395; p = 3,929 \text{ Grm.}$$

ϑ_0	ϑ_1	C	T	c
19,83	23,92	0,01	68,15	0,2042
19,99	24,21	0,02	70,15	0,2038
20,12	24,34	0,04	70,60	0,2015
20,14	24,23	0,03	67,6	0,2047
19,80	23,86	0,01	66,95	0,2026

Als Mittel ergibt sich aus diesen 8 Versuchen $c = 0,2040$ mit einer Schwankung von $\pm 0,0025$.

Natürlicher Graphit von Ceylon.

Der zu den Versuchen benutzte Graphit, schöne krystalinische Blättchen, wurde einige Tage mit Königswasser digerirt, ausgewaschen, dann mit starker Flußsäure erwärmt, getrocknet und schließlich bei starker Rothgluth in einer Verbrennungsröhre mit Bromdampf behandelt.

Beim Verbrennen im Sauerstoffstrome hinterließen 1,6232 Gr. Graphit 0,0121 Gr. Asche, welche einem Aschengehalte von 0,74 Proc. entsprechen.

Bei den Versuchen waren

$$W = 45,28; w = 3,499; p = 3,990.$$

ϑ_0	ϑ_1	C	T	c
19,93	24,06	0,00	67,55	0,2007
19,42	23,62	— 0,01	67,95	0,1948

$$W = 45,28; w = 3,834; p = 4,574.$$

ϑ_0	ϑ_1	C	T	c
19,19	23,62	0,00	66,05	0,1954

$$W = 45,28; w = 3,824; p = 4,574.$$

ϑ_0	ϑ_1	C	T	c
18,86	14,22	0,00	66,15	0,1933
19,59	24,26	0,03	69,45	0,1934.

Als Mittel ergibt sich aus diesen 5 Beobachtungen die Zahl 0,1955, von denen die erste um 0,0052, also um etwa 2,5 Proc. abweicht.

Hochfengraphit.

Derselbe bestand aus schönen glänzenden Blättchen, aus Hochfenschlacke von der Loher Hütte bei Müsen, krystallisiert. Die Schlacke wurde durch abwechselndes Erhitzen mit Salzsäure und Kalilauge entfernt, und der abgeschiedene Graphit dann ebenso wie der natürliche Graphit von Ceylon mehrere Tage mit Königswasser erwärmt, dann mit Flußsäure behandelt und schließlich längere Zeit in einem Strome von Bromdampf bis zur Rothglühhitze erhitzt.

Beim Verbrennen im Sauerstoffstrome hinterließen 1,1937 Gr. Graphit 0,0243 Gr. Asche entsprechend 2,04 Proc. Rückstand

Die mit demselben erhaltenen Zahlen sind folgende

$$W = 45,28; \quad w = 4,352; \quad p = 3,811.$$

θ_1	θ_2	C	T	c
18,34	23,28	0,02	67,35	0,1952
17,69	22,56	0,04	66,15	0,1963
18,18	22,93	0,03	65,25	0,1969.

Als Mittel ergibt sich $c = 0,1961$, eine Zahl, welche fast vollständig mit der für den natürlichen Graphit gefundenen specifischen Wärme übereinstimmt.

Diamant.

Das untersuchte Material bestand aus etwa 60 kleinen geschliffenen Diamanten, welche zusammen 1,2645 Gr. wogen. Dieselben wurden in zwei verschiedenen Gläsern untersucht, zunächst in dem zu den früheren Versuchen benutzten, dann aber in einem kleinern, das sie fast bis zur Wasserhöhe des Calorimeters ausfüllten. Bei Anwendung des kleinern Gläschens wurde in das Calorimeter eine etwas größere Quantität Wasser gefüllt, damit das Wasser immer bis zu derselben Höhe reiche, somit der Wasserverth des Calorimeters bei allen Versuchen derselbe sey.

Es ergaben sich bei den verschiedenen Versuchen folgende Zahlen:

$$W = 45,28; \quad w = 2,475; \quad p = 1,1645.$$

θ_0	θ_1	C	T	c
20,48	23,04	— 0,04	66,55	0,1455

$$W = 45,28; \quad w = 1,143; \quad p = 1,1645.$$

θ_0	θ_1	C	T	c
19,20	24,26	0,00	60,46	0,1483

$$W = 51,75; \quad w = 1,062; \quad p = 1,1645.$$

θ_0	θ_1	C	T	c
23,19	24,31	0,00	71,15	0,1506
23,36	24,46	0,00	70,55	0,1488
23,50	24,59	0,00	70,15	0,1512
23,52	24,60	0,00	70,00	0,1482

Als Mittel ergibt sich aus diesen 6 Versuchen für die spezifische Wärme des Diamants 0,1483 mit Abweichungen von $\pm 0,0028$, also von etwa 1,8 Proc. des mittleren Werthes.

Es ergibt sich somit aus diesen Versuchen, daß die spezifischen Wärmen der verschiedenen Formen des Kohlenstoffs wesentliche Unterschiede zeigen, in der Art und von der Größe, wie sie Hr. Regnault schon nachgewiesen hat, denn die oben gefundenen Werthe stimmen fast vollständig mit denen des Hrn. Regnault überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Specifische Wärmen	
	gefunden	nach Regnault
Gaskohle	0,2040	0,20360
Graphit v. Ceylon	0,1955	0,20187
Hochofengraphit	0,1961	0,19704
Diamant	0,1483	0,14687.

Die von Hrn. Regnault später nach neuern Bestimmungen angegebenen specifischen Wärmen verschiedener Graphite ¹⁾ weichen von unsern Beobachtungen zum Theil

1) Regnault, *Annales de chim. et de phys.* IV. Série, t. 7. Liebig's Annalen Bd. 141.

noch weniger ab. Gaskohle und Graphit von Canada in fast derselben Weise wie unsere Kohle gereinigt, lieferten.

Graphit von Canada	Gaskohle
0,19530	0,19967
0,20007	0,20041
Mittel: 0,19765	Mittel: 0,20004.

Hiernach weichen unsere Zahlen von denen des Hrn. Regnault nicht um 2 Proc., einzelne, wie die des Diamant und Hochofengraphit, nicht um 1 Proc. ab.

Es ergibt sich somit, daß in der That den verschiedenen Formen des Kohlenstoffs wesentlich verschiedene spezifische Wärmen zukommen, und daß nicht, wie Hr. Kopp annimmt, die Benetzungswärme der porösen Formen des Kohlenstoffs die spezifische Wärme derselben so groß erscheinen läßt. Denn in unsern Versuchen fällt diese Benetzungswärme vollständig fort, da die Graphite im Wasser erwärmt wurden; daß aber keine sonstigen Fehlerquellen in unsern Versuchen vorhanden waren, welche die spezifischen Wärmen so beträchtlich hätten zu groß werden lassen, ergibt sich, abgesehen von der Uebereinstimmung der einzelnen unter verschiedenen Umständen erhaltenen Zahlen, daraus, daß unser für den Diamant gefundener Werth von dem des Hrn. Regnault nicht um 1 Proc. abweicht.

Krystallisirtes Arsen.

Der eine von uns hat vor kurzem neben dem krystallisirten Arsen eine amorphe Modification desselben dargestellt ¹⁾ welche sich in seiner Dichte und in seinem sonstigen physikalischen Verhalten wesentlich von ersterem unterscheidet. Um zu untersuchen, ob sich auch hier ähnliche Unterschiede in den spezifischen Wärmen fänden, wie bei dem Kohlenstoff, wurden die spezifischen Wärmen beider Modificationen bestimmt.

Zur Darstellung des krystallinischen Arsens wurde käufliches Arsen achtmal im trocknen gereinigten Wasserstoff-

1) Bettendorff, Liebig's Annalen Bd. 144.

strome unsublimirt und zuletzt, um etwa vorhandenes amorphes Arsen umzuwandeln, noch einige Zeit bis zur Sublimationstemperatur erhitzt. Eine Atomgewichtsbestimmung ergab das Arsen als vollkommen rein. Das specifische Gewicht fand sich gleich 5,727 bei 14° C.

Für die specifische Wärme fanden sich folgende Werthe

$$W = 45,28; \quad w = 3,881; \quad p = 10,179$$

ϑ_1	ϑ_2	C	T	c
18,03	22,67	0,08	67,75	0,0844
16,56	21,56	0,04	69,75	0,0839
16,96	21,76	0,07	68,25	0,0846
16,92	21,46	0,06	67,55	0,0818

$$W = 45,28; \quad w = 4,016; \quad p = 12,274$$

ϑ_1	ϑ_2	C	T	c
14,08	19,02	0,09	64,35	0,0821
14,21	19,66	0,09	69,65	0,0815

$$W = 45,00; \quad w = 1,129; \quad p = 14,066$$

ϑ_1	ϑ_2	C	T	c
16,53	21,20	0,03	61,05	0,0837
18,14	22,54	0,08	60,65	0,0825

$$W = 45,28; \quad w = 4,235; \quad p = 6,037$$

ϑ_1	ϑ_2	C	T	c
15,49	20,54	— 0,03	86,55	0,0828.

Die verschiedenen Versuche sind mit verschiedenen Präparaten im Laufe des vergangenen Sommers angestellt worden, wie man sieht ergeben alle nur wenig von einander und vom Mittel abweichende Werthe. Als Mittel findet sich aus obigen 9 Versuchen $c = 0,0830$ mit Schwankungen von $\pm 0,0015$ oder 1,8 Proc. des mittleren Werthes.

Der gefundene Werth ist um 0,0015 größer als der von Hrn. Regnault¹⁾ gegebene 0,0815 und um 0,0008 größer als der von Hrn. Pape²⁾ mitgetheilte aus Versuchen von Hrn. Neumann abgeleitete Werth 0,0821. Für die Atomwärme des Arsens ergibt sich aus obigem Werthe die Zahl 6,225.

1) Regnault. Man sehe Wüllner's Lehrbuch d. Physik Bd. III, S. 249.

2) Pape. Diese Ann. Bd. 126, S. 137.

Amorphes Arsen.

Zur Darstellung des amorphen Arsens wurde ein Theil des in der vorhin angegebenen Weise gereinigten Arsens in einer luftleeren Röhre bei möglichst niedriger Temperatur sublimirt. Das Sublimat bestand aus einer 5. bis 6^{mm} dicken Kruste der amorphen Modification, von Steinkohlenfarbe, Glanz und Bruch. Das specifische Gewicht desselben fand sich bei 14° gleich 4,710, also viel kleiner als das des krystallisirten Arsens.

Die specifische Wärme ergab sich aus folgenden Versuchen:

$$W = 45,28; w = 4,634; p = 10,294$$

θ_1	θ_2	C	T	c
17,11	22,28	0,08	66,25	0,0750
16,94	22,20	0,10	67,35	0,0722

$$W = 45,28; w = 4,553; p = 10,103$$

θ_1	θ_2	C	T	c
14,59	19,92	0,05	65,86	0,0743
13,52	18,88	0,03	64,80	0,0754

$$W = 46,00; w = 3,836; p = 10,028$$

θ_1	θ_2	C	T	c
17,95	21,87	0,05	60,50	0,0786
18,45	22,22	0,05	69,53	0,0791

Obige Zahlen zeigen das interessante Resultat, daß ganz entgegen dem sonstigen Verhalten die amorphe Modification des Arsens trotz ihrer geringeren Dichtigkeit eine merklich kleinere specifische Wärme besitzt als die krystallinische. Obige Versuche sind mit verschiedenen Präparaten zu ganz verschiedenen Zeiten angestellt; das amorphe Arsen war wie erwähnt aus dem krystallisirten Arsen dargestellt, also jedenfalls ganz rein. Als Mittel ergibt sich aus obigen Zahlen 0,0758 mit Abweichungen von $\pm 0,0033$. Der Unterschied zwischen den beiden specifischen Wärmen des Arsens beträgt 0,0072; derselbe übersteigt soweit die bei diesen Versuchen möglichen Fehler, daß kein Zweifel bestehen kann, daß wirklich die amorphe, specifisch leichtere Modification

eine merklich kleinere specifische Wärme besitzt als die krystallisirte.

Specifische Wärmen des Selen.

Die vorliegenden Bestimmungen über die specifischen Wärmen des Selen stimmen wenig mit einander überein. Die erste Bestimmung des Hrn. Regnault, welche noch ohne Kenntniß der verschiedenen Modificationen des Selen ausgeführt wurde, sich indess nur auf das krystallinische Selen beziehen kann, da Hr. Regnault im Dampfbad die von ihm untersuchten Körper auf nahezu 100° erwärmte, ergab als specifische Wärme des Selen 0,08341.

Im Jahre 1855 bestimmte Hr. Regnault, nachdem er das Vorkommen des Selen in zwei Modificationen erkannt hatte, die specifische Wärme desselben neuerdings sowohl für das krystallinische als das amorphe Selen ¹⁾. Das Selen wurde zu dem Zwecke aus der Lösung mit schwefliger Säure gefällt und zur Ueberführung in die krystallinische Modification einige Zeit auf 100° erhitzt. Vier Versuche mit 112,2 resp. 200,9 Grm. Selen ergaben für das krystallinische Selen die specifische Wärme zu 0,07517; 0,07563; 0,07675; 0,07709; im Mittel zu 0,07616, eine Zahl, welche etwa 10 Proc. kleiner ist als die früher gefundene. Für das amorphe Selen fand sich zwischen 87° und 19° die specifische Wärme 0,1031, zwischen — 27° und 8° gleich 0,07468. Einen nur wenig kleinern Werth, 0,07446, fand Hr. Regnault dann zwischen denselben Temperaturgränzen für das krystallinische Selen.

Vor zwei Jahren theilte Hr. Pape in diesen Annalen Bd. 126 eine Anzahl Bestimmungen specifischer Wärmen verschiedener Körper mit, welche Hr. Neumann früher unternommen hatte. Unter diesen findet sich auch das Selen. Das von Hrn. Neumann angegebene specifische Gewicht 4,406 ist zwar nicht das des reinen krystallinischen Selen, 4,797 bei 20°, sondern kleiner. Es würde indess unberechtigt seyn, daraus zu schliessen, daß das von Hrn. Neumann benutzte Selen nicht rein gewesen; es ist vielmehr wahrscheinlich, daß das zur specifischen Gewichtsbe-

1) Regnault. Diese Annalen Bd. 98, S. 418.

stimmung benutzte Selen ein Gemenge der beiden Modificationen des Selens war, da die von Hrn. Neumann gegebene Zahl zwischen dem specifischen Gewichte des amorphen Selens, 4,280, und dem des krystallinischen liegt. Diefs vorausgesetzt, gehört die Neumann'sche Zahl für die specifische Wärme des Selens dem reinen krystallinischen Selen an, da, wie auch Hr. Neumann bereits erwähnt, bei der Erwärmung im Dampfbad das Selen vollständig in die krystallinische Modification übergeht.

Die von Hrn. Neumann erhaltenen Werthe bestätigen nun die von Hrn. Regnault später gefundenen Werthe durchaus nicht, 13 Beobachtungen mit etwa 440 Grm. Selen lieferten die specifische Wärme des Selens gleich 0,0860 mit Abweichungen von $\pm 0,0013$, eine Zahl, welche von der ersten Regnault'schen nur um $+ 0,0023$ abweicht.

Wir haben deshalb die specifischen Wärmen der verschiedenen Selenmodificationen ebenfalls neu bestimmt.

Krystallinisches Selen.

Das zuerst von uns untersuchte Selen war in der gewöhnlichen Weise aus seleniger Säure dargestellt; selenige Säure wurde mit zweifach schwefligsaurem Kali behandelt, das gefällte prächtig rothe amorphe Selen sorgfältig ausgewaschen und dann eine Woche lang im Trockenkasten eines Dampfapparates erhitzt. Das Selen erschien dann als eine grauglänzende krystallinische Masse, deren specifisches Gewicht bei 20° gleich 4,797 war.

Die specifische Wärme ergab sich aus folgenden Versuchen:

$$W = 45,000; w = 3,468; p = 8,193$$

θ	θ	C	T	c
16,36	20,39	0,04	64,45	0,0851

$$W = 45,000; w = 4,147; p = 8,193$$

θ	θ	C	T	c
15,26	20,07	0,03	65,15	0,0840
16,61	21,05	0,09	63,25	0,0834
16,73	21,02	0,07	61,55	0,0846
15,66	19,88	0,00	59,25	0,0841

20*

$$W = 45,000; w = 4,119; p = 8,293$$

ϑ_1	ϑ_2	C	T	c
16,92	21,32	0,07	63,25	1,0828
17,66	21,90	0,08	62,35	0,0850
18,55	22,64	0,11	61,75	0,0870
17,66	21,74	0,25	62,35	0,0829
17,23	21,43	0,16	62,35	0,0825

Als Mittel aus diesen 10 Versuchen ergiebt sich 0,08404, mit der größten Abweichung $\pm 0,003$; eine Zahl, welche von der ersten Regnault'schen Zahl 0,08371 fast gar nicht und von der Neumann'schen Zahl 0,0860 so wenig abweicht, daß an der Richtigkeit dieser Bestimmungen wohl nicht gezweifelt werden kann. Man kann das um so weniger, da ein zweites auf ganz andere Weise dargestelltes Präparat fast identisch dieselbe Zahl lieferte.

Zu einer weitem Versuchsreihe wurde nämlich aus Selenkalium krystallisirtes Selen benutzt. Zur Darstellung desselben wurde Selen in Kalilauge gelöst und die Lösung unter Luftzutritt mehrere Wochen sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hatte sich ein großer Theil Selen in kleinen stark glänzenden Krystallen abgeschieden. Dasselbe wurde mit salzsäurehaltigem und nachher mit reinem Wasser sorgfältig ausgewaschen, und dann mehrere Tage im Trockenkasten eines Dampfapparates getrocknet. Das specifische Gewicht des so dargestellten Selen ist nach Hrn. Hittorf¹⁾ gleich 4,808. Mit demselben erhielten wir folgende Zahlen.

$$W = 45,000; w = 4,726; p = 5,818$$

ϑ_1	ϑ_2	C	T	c
18,02	22,44	0,09	61,35	0,0842

$$W = 45,000; w = 4,900; p = 5,818$$

ϑ_1	ϑ_2	C	T	c
18,18	22,76	0,07	61,55	0,0838
18,85	23,45	0,14	63,05	0,0836
19,91	24,19	0,20	61,55	0,0847
18,53	22,81	0,65	58,95	0,0835

1) Hittorf. Diese Annalen Bd. 84.

Als Mittel aus diesen 5 vortrefflich übereinstimmenden Versuchen erhält man 0,08399, eine Zahl, welche mit der vorigen fast identisch ist. Das Mittel aus allen 15 Versuchen ist 0,08401. Das Product aus dieser Zahl und dem Atomgewicht des Selen 6,67, weicht nicht sehr von dem mittleren Werthe dieses Productes für die einfachen Körper ab.

Die Abweichung dieses Resultates von dem zweiten Regnault'schen ist unerklärlich; man würde, da die Reinheit des von uns benutzten Selen durch vorsichtige Untersuchung festgestellt ist, bei der immerhin geringeren Genauigkeit der von uns angewandten Methode vielleicht geneigt seyn unsere Bestimmungen als mit einem constanten Fehler behaftet anzusehen. Dem steht indess die Uebereinstimmung der Resultate, welche mit verschiedenen Mengen von Selen und verschiedenen Werthen von w erhalten sind, entgegen. Denn ein constanter Fehler würde dabei die Werthe der verschiedenen Reihen sehr verschieden afficiren, und zwar in so merklicher Weise, daß eine auch nur annähernde Uebereinstimmung der 10 ersten mit den 5 letzten Beobachtungen gar nicht mehr möglich wäre. Zudem besteht dieselbe Abweichung zwischen den früheren Resultaten des Hrn. Regnault und denen des Hrn. Neumann mit den zweiten des Hrn. Regnault, wie schon Hr. Pape hervor-gehoben hat.

Amorphes Selen.

Zur Darstellung des amorphen Selen wurde reines Selen in einer irdenen Pfeife, deren Stiel etwa 3 Centm. vom Kopf abgebrochen war, geschmolzen und die aus dem Stiele hervortretenden Tropfen in kaltes Wasser fallen gelassen. Das Selen wurde dabei in schotkorngroßen, tiefschwarzen glänzenden Körnern erhalten.

Das amorphe Selen beginnt schon zwischen 40° und 50° C. zu erweichen, und zwar so sehr, daß die in einem Gläschen mit Wasser bis 50° erwärmten Selenropfen schon merklich zusammenbacken, wie wir mehrfach zu beobachten Gelegenheit hatten. Erwärmt man deshalb das Selen

bis gegen 50° , so erhält man die specifische Wärme um diese Erweichungswärmen zu groß; die Zahlen sind also mit denen des krystallinischen Selen nicht vergleichbar. Wir haben deshalb zunächst das Selen nur auf etwa 38° erwärmt, bei welcher Temperatur sich noch keine Erweichung erkennen liefs. Die dabei erhaltenen Zahlen sind

$$W = 45,000; w = 3,116; p = 11,527$$

θ_1	θ_2	C	T	c
16,20	18,36	— 0,26	38,65	0,0952
11,96	14,56	— 0,38	38,25	0,0958
19,06	20,60	0,06	37,75	0,0950.

Hiernach würde also die specifische Wärme des amorphen Selen zwischen 38° und 25° wesentlich größer seyn als jene des krystallinischen, der Unterschied beträgt etwa ein achtel der specifischen Wärme des letzteren. Es ist indess nicht unmöglich, daß auch schon hier ein beginnendes Erweichen statt gefunden hat, obwohl sich ein solches hier nicht direkt wahrnehmen läfst. Bei einer stärkern Erwärmung zeigt sich der Einfluß der Erweichung sehr deutlich in der raschen Zunahme der specifischen Wärme, wie folgende beiden Beobachtungen zeigen.

$$W = 45,000; w = 3,105; p = 11,527;$$

θ_1	θ_2	C	T	c
19,44	22,30	0,11	52,85	0,1104

$$W = 45,000; w = 3,020; p = 11,527$$

θ_1	θ_2	C	T	c
15,76	19,75	0,08	61,95	0,1147.

Wenn man aus den oben angeführten Zahlen für die beiden Selen nun auch nicht den Schluß ziehen will, daß verschiedenen Modificationen derselben Substanz eine wesentlich verschiedene specifische Wärme zukommen kann, so ist der Beweis dafür doch hinreichend durch die Versuche mit den verschiedenen Formen der Kohle geführt. Zugleich aber glauben wir durch diese Versuche den Beweis geführt zu haben, daß bei Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln und besonders mit Anwendung der Correction für die Temperatur der Umgebung das äußerst bequeme

Verfahren des Hrn. Kopp Resultate liefert, die an Genauigkeit denen, welche nach dem Verfahren der HH. Neumann und Regnault erhalten werden, nicht sehr weit nachstehen.
Bonn, 30. November 1867.

IV. Ueber die Dilatation eines am Ende erwärmten Stabes; von Alb. Mousson.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Schr. d. Zürcher naturf. Gesellsch.)

Ein Stab befinde sich (Fig. 7, Taf. I) mit seinem einen Ende A in der constanten Temperatur T , mit seiner übrigen Länge in der Temperatur der Umgebungen. T und so auch alle übrigen Temperaturen werden zur Vereinfachung der Ausdrücke von dieser äusseren an gezählt.

Bei hinreichender Länge des Stabes wird die Temperatur t einer Stelle x , vorausgesetzt der Stab sey zu einem constanten Wärmezustande gelangt, von $x = 0$ bis zum Ende abnehmen von $t = T$ bis $t = 0$, und zwar, wie bekannt, nach der logarithmischen Curve

$$t = T e^{-\gamma x}$$

in welcher γ die Bedeutung

$$\gamma^2 = \frac{kU}{l.O}$$

hat, k und l aber die Coëfficienten der äussern und innern Leitung, U oder O Umfang und Querschnitt des Stabes bezeichnen.

Ein Theilchen, das bei der äussern Temperatur die Länge dx_0 hat, dehnt sich bei t aus um

$$\alpha t dx_0 \dots \dots \dots (1)$$

wo α den Coëfficienten der Linearausdehnung bedeutet. Die Ausdehnung, welche die Länge x_0 erleidet vom Anfang des freien Theiles bis x_0 wird

$$\alpha \int_0^{x_0} t dx_0 = \frac{\alpha T}{\gamma} (1 - e^{-\gamma x_0}) = \frac{\alpha}{\gamma} (T - t) \quad (2)$$

seyn. Ist der Stab lang genug, um die ganze Curve zu umfassen, so kann $x = \infty$ gesetzt werden. Die Ausdehnung wird einfach, da das zweite Glied wegfällt,

$$\frac{\alpha T}{\gamma} = \alpha \cdot T \cdot \sqrt{\frac{l \cdot O}{k \cdot U}} \quad (3)$$

Da $t dx_0$ das Flächenelement der Curve bezeichnet, so wird die Ausdehnung durch die mit α multiplicirte Fläche $aa'bb'$ der Curve dargestellt. $\alpha T : \gamma$ entspricht der Fläche der ganzen Curve abc , das abzuziehende Glied $\alpha t : \gamma$ der jenseits x_0 bis c reichenden Fläche $a'b'c$.

Die Länge L_0 des ganzen Stabes, bei der äußern Temperatur gemessen, wird also werden

$$L = L_0 + \frac{\alpha T}{\gamma} \quad (4)$$

die Länge immer als genügend angenommen. Die Zunahme ist begreiflicherweise von der Länge unabhängig, dagegen mit x und T und den Wurzeln aus der innern Leitung l und dem Querschnitte O direct derjenigen der äußern Leitung k und des Umfangs U verkehrt proportional.

Eine genaue Messung der Verlängerung $\Delta L = L - L_0$ kann daher ein Mittel abgeben, bei genauer Kenntniß der Dimensionen und zweier der drei Größen α , l , k , die dritte zu finden. Im Vergleich mit der Beobachtung der Temperaturcurve wäre dies Mittel ein ungemein einfaches, da es eine einzige Beobachtung voraussetzt, beruhte es nicht auf der Messung einer sehr kleinen Größe, auf welche man freilich die feinsten Messungsmittel, z. B. Spiegelablesung, anwenden kann. Es ist mir noch nicht möglich gewesen wirkliche Versuche anzustellen.

Hätte der Stab in seiner ganzen Länge die Temperatur T erhalten, so wäre seine Länge geworden

$$L = L_0 + \alpha L_0 T \quad (5)$$

$L_0 T$ stellt aber die Fläche des Rechteckes $abcd$ dar. Der Unterschied beider Größen

$$\Delta L = L - L' = \alpha T \left(L_0 - \frac{1}{\gamma} \right) . . . (6)$$

bezeichnet die *fehlende* Ausdehnung und entspricht der Fläche *acc'd*.

Man kann diese Grundsätze auf die Frage anwenden: Welche Correction ein Thermometer bei verschiedenem Einsenken in eine Flüssigkeit erfordere, wenn es die Temperatur der letztern richtig bestimmen soll? Die einen Physiker pflegen hierbei anzunehmen, die äussere Quecksilbersäule habe eine Mitteltemperatur zwischen derjenigen der Flüssigkeit und derjenigen der Luft, während andere ihr durchgehends die äussere Lufttemperatur beilegen. Inwiefern diese Ansichten richtig sind, wird sich aus dem Folgenden ergeben.

Ein Thermometer giebt unmittelbar die richtige Zahl, wenn es in die zu messende Temperatur *ganz* eingesenkt ist, denn so wird es bei der Bestimmung des Eis- und Siedepunktes angewendet. Ragt hingegen, wie es gewöhnlich der Fall ist, ein Theil des Quecksilberfadens heraus, umspült von der äussern kalten Luft, so fehlt ein Theil der Ausdehnung der äussern Säule und man liest eine je nach den Umständen zu *niedere* Temperatur ab.

Der feine Quecksilberfaden, an sich gut leitend, hat keine selbstständige Temperatur, sondern theilt an jeder Stelle diejenige des ihn einschliessenden Glases, oder vielmehr gleicht sich mit derjenigen, welche das Glas für sich annähme, so aus, dass beide zusammen gleichsam einen *mittlern* Körper darstellen, dessen Leitung zwischen beiden inne liegt, obgleich der überwiegenden Masse und grössern Wärmecapacität willen, näher an derjenigen des Glases. Die Grösse

$$\frac{1}{\gamma} = \sqrt{\frac{lO}{kU}}$$

wird immer, obgleich die innere Leitung *l*, wie gesagt, etwas grösser wäre als beim reinen Glase, einen kleinen Werth besitzen, was jedenfalls gestattet den Stab im Vergleich zur Curve *abc* als einen *unbegrenzten* anzunehmen, ausser wo

das Eintauchen ein nahe vollständiges ist, da jede Correction dann ohnehin wegfällt.

Beobachtet man an dem herausragenden Rohre eine Länge L' des Quecksilberfadens, in Millimetern gemessen, so wäre die entsprechende Länge bei der Temperatur der Umgebungen, nach (4)

$$L_0 = L' - \frac{\alpha T}{\gamma} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Also die fehlende Ausdehnung

$$\Delta L = L_0(1 + \alpha T) - L' = \alpha T \left(L' - \frac{\alpha T}{\gamma} - \frac{1}{\gamma} \right) \quad (8)$$

Da $\alpha^2 : \gamma$ eine sehr kleine Gröfse ist, so genügt es nur die beiden andern Glieder zu behalten, deren ersteres auch wieder das gröfsere ist, und statt der wahren Temperatur T , zur Berechnung dieser Correction, die etwas tiefer direct abgelesene T' zu setzen, so dafs dann einfach

$$\Delta L' = \alpha T' \left(L' - \frac{1}{\gamma} \right)$$

Die vernachlässigte Gröfse ist $\alpha(T - T')L'$.

Man sieht, welchen Fehler die beiden vorgenannten Voraussetzungen zur Folge haben. Die erste nämlich setzt

$$\Delta L' = \frac{1}{2} \alpha T' L', \text{ Fehler } - \alpha T' \left(\frac{1}{2} L' - \frac{1}{\gamma} \right)$$

die andere setzt, weit richtiger,

$$\Delta L' = \alpha T' L', \text{ Fehler } + \frac{\alpha T'}{\gamma}$$

Diese letztere, welche Regnault folgt, vernachlässigt also die Mittheilung der Wärme an die Röhre oder die Curvenfläche abc (Fig. 7, Taf. I) im Vergleich zum Rechteck $abcd$.

Regnault nimmt hierbei für α , oder als scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers im Glase, den Werth

$$\frac{1}{6500} = 0,0001538$$

an, eine Zahl die etwas kleiner ist als der wahre Werth, wodurch er einigermaassen dem vernachlässigten Gliede Rechnung trägt. Der wahre Coëfficient des Quecksilbers

zwischen 0 und 100° ist in der That 0,00018153; der cubische Coëfficient des Glases variirt, je nach der Glassorte, von 0,00002100 bis 0,00002714, woraus sich eine scheinbare Ausdehnung ergibt zwischen

$$0,00016052 \text{ und } 0,00015489$$

Zahlen, die gröfser sind als der benutzte Werth von α .

Im Vorigen wurden alle Gröfsen, die Längen und ihre Anwüchse, in Längeneinheiten (Millimetern) ausgedrückt; bei Benutzung des Thermometers dagegen liest man sie in *Graden* auf der Theilung ab, die wir auf der Röhre selbst eingegraben voraussetzen wollen. Wenn λ_0 die Länge Eines Grades bei 0°, das heifst bei der Temperatur der Umgebungen, darstellt, so wird diese Länge bei t° zu $\lambda_0 (1 + \beta t)$, wo β den Coëfficienten der Linearausdehnung des Glases bezeichnet, nicht zu verwechseln mit demjenigen α der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers im Glase. Das Element $dx = dx_0 (1 + \alpha t)$ enthält eine Zahl Grade

$$\frac{dx_0 (1 + \alpha t)}{\lambda_0 (1 + \beta t)} = \frac{dx_0}{\lambda_0} [1 + (\alpha - \beta)t] \quad (9)$$

Integrirt von $x_0 = 0$, bis $x_0 = L_0$ erhält man die Anzahl Grade N' , welche die ganze aus der Flüssigkeit ragende Quecksilbersäule umfaßt, deren Länge bei der äufsern Temperatur L_0 wäre. N' fällt nur in dem Falle mit der Temperaturablesung zusammen, wenn das Thermometer bis zum Wärmegrad der Umgebungen in die Flüssigkeit eingesenkt ist. Mit Rücksicht auf (7) folgt also

$$N' = \frac{L_0}{\lambda_0} + \frac{(\alpha - \beta) T}{\lambda_0 \gamma} = \frac{L'}{\lambda_0} - \frac{\beta T}{\lambda_0 \gamma} \quad (10)$$

Die Correction (9) in Graden λ_0 ausgedrückt, wie sie dem Ende der Säule zukommen, wird seyn

$$\frac{\Delta L'}{\lambda} = \Delta T' = \alpha T \left(N' + \frac{\beta T}{\lambda_0 \gamma} - \frac{\alpha}{\lambda_0 \gamma} \right)$$

die sich bei Vernachlässigung des Gliedes mit $\alpha\beta$ auf

$$\Delta T' = \alpha T \left(N' - \frac{1}{\lambda_0 \gamma} \right) \quad (11)$$

reducirt,

T' und N' liest man unmittelbar ab, für α kann man den mittleren Werth 0,00001579 setzen;

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{\lambda_0 \gamma}$$

ist eine nahe constante GröÙe, die unbekannt ist, und für jedes Instrument einen besonders von den Querdimensionen des Quecksilberfadens und der Glasröhre, sowie von der Natur des Glases abhängigen Werth hat.

Diese *Constante des Instruments* läÙt sich experimentell leicht bestimmen, indem man das Thermometer in einem groÙen Behälter prüft, dessen Temperatur langsam ändert und durch Rühren möglichst ausgeglichen wird. Man taucht das Thermometer in gleichen Intervallen, z. B. von 5 Minuten, abwechselnd *ganz* ein, d. h. bis zum Ende des Quecksilberfadens, und dann wieder nur mit dem Behälter, wobei das Ende der Säule um N' Grade herausragt. Das Mittel der ersten Beobachtungen giebt die wahre Temperatur T der Flüssigkeit, das Mittel der zweiten eine etwas tiefere T' . Der Unterschied $\Delta T' = T - T'$ ist bekannt und liefert die Constante

$$\varepsilon = \alpha N' - \frac{\Delta T'}{T'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

welche für alle weiteren Benutzungen desselben Thermometers zur Anwendung kommt. Die Correction ist dann, wenn man T' und N' abgelesen hat

$$\Delta T' = T' (\alpha N' - \varepsilon) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

durch zwei Versuche bei verschiedenen weitem Eintauchen könnte man selbst α bestimmen, doch genügt die Benutzung der schon bekannten Werthe.

VII. Die magnetische Compensationsmethode (Nullmethode); von Dr. L. K \ddot{u} lp,

Assistent d. Physik an d. technischen Schule zu Darmstadt.

- a) Für kurze gleich lange Stäbe, sowie auch für Hufeisenmagnete von nicht zu großer Weite.

Diese Methode hat den Zweck die magnetischen Kräfte (Actionen) verschiedener Magnete unter sich zu vergleichen, und zwar auf eine genaue und bequeme Weise. In den verschiedenen physikalischen Cabinetten findet sich eine Menge von Magneten vor, von denen man in vielen Fällen immer nur weiß, daß ein Magnet schwächer als ein anderer und letzterer wieder stärker als ein dritter Magnet ist. Hat doch der Optiker Kenntniß von den Brennweiten und Krümmungshalbmessern seiner Linsen und Hohlspiegel, warum soll der Magnetiker — wenn ich ihn so nennen darf — nicht die relativen Stärken seiner Magnete der Zahl nach kennen lernen. Es wird daher auch von einigem Interesse seyn, ein rasches zugleich wissenschaftliches Verfahren anzugeben, welches dieses bewerkstelligen und genaue Resultate liefern wird; um so mehr da die Formel über die Tragkraft der Magnete, welche Häcker aufstellte, durch die von mir angegebene Methode einer Controle unterworfen werden kann, die ich mir hiermit vorbehalte. Weiter wird die magnetische Compensationsmethode gut aufgenommen werden, und einer Beachtung würdig seyn, in Betracht der jungen Leute, welche in physikalischen Cabinetten arbeiten, wo es mitunter an schicklich ausführbaren Versuchen mangelt, was hauptsächlich in der Lehre vom Magnetismus fühlbar wird. Um diese magnetischen Versuche ausführen zu können sind folgende Magnetstäbe erforderlich:

1) 4 Stäbe von 58 Millim. Länge und

2) 4 Stäbe in Hufeisenform von 5 Centm. innerer Weite.

Die Stäbe unter 2) sollen durch eine passende Vorrichtung zu einem magnetischen Magazin schnell zusammen-

gesetzt und mit Leichtigkeit wieder auseinander genommen werden können.

Das Wesen der Methode besteht darin, daß man den Magnetstab *a* (Fig. 16 Taf. I) in eine solche Lage bringt, daß seine Längenrichtung senkrecht ist auf der Richtung der Magnetnadel, wodurch eine Ablenkung von n° erhalten wird. Bringt man nun einen zweiten Stab *c*, von gleicher Länge, auf die entgegengesetzte Seite der Nadel, wie Fig. 16 zeigt, und zwar in eine solche Entfernung, daß die Nadel auf Null wieder zurückgebracht wird, so sind in diesem Falle die Größe der Resultirenden sämtlicher magnetischen Actionen auf den beiden Seiten der Nadel einander gleich. Die Größe der Resultirenden *R* in Bezug auf den Stab *a* und die Nadel *b* ist:

$$R = \frac{\mu M}{x^3},$$

wo *M* das magnetische Moment des Stabes, μ die gemeinschaftliche Quantität des Magnetismus der Nadel und *x* die Entfernung der Mitte der kleinen Magnetnadel von der Mitte der Dicke des Magnetstabes bedeutet. Für den zweiten Stab *c* hat man die Gleichung für die Resultirende *R'* der magnetischen Actionen:

$$R' = \frac{\mu M'}{x_1^3},$$

in welcher Relation die vorkommenden Buchstaben die gleiche Bedeutung haben. In unserem Falle ist nun $R = R'$, sonach:

$$\frac{\mu M}{x^3} = \frac{\mu M'}{x_1^3}$$

oder:

$$\frac{M}{M'} = \frac{x^3}{x_1^3},$$

d. h. die magnetischen Momente der Stäbe verhalten sich direct wie die Kuben der entsprechenden Entfernungen von der Mitte der Magnetnadel. Das magnetische Moment des Stabes *a* ist:

$$m \delta = M$$

und das des Stabes *c*:

$$m' \delta' = M',$$

wenn m und m' die gemeinschaftlichen Quantitäten der magnetischen Actionen beider Stäbe, δ und δ' ihre Längen bedeuten. Man hat:

$$M = m \delta$$

$$M' = m' \delta'$$

folglich:

$$\frac{M}{M'} = \frac{m \delta}{m' \delta'}$$

oder

$$\frac{M}{M'} = \frac{m}{m'};$$

da $\delta = \delta'$, so ist das Verhältniß der magnetischen Momente gleich dem Verhältniß der gemeinschaftlichen Quantitäten des Magnetismus beider Stäbe; hieraus folgt weiter:

$$\frac{m}{m'} = \frac{x^3}{x_1^3}$$

d. h. die gemeinschaftlichen Quantitäten des Magnetismus beider Stäbe verhalten sich direct wie die Kuben der Entfernungen von der Nadel. Stellt es sich nun bei zwei kurzen Magneten so heraus, daß $x = x_1$, also $m = m'$ wird, so nenne ich solche Stäbe: äquivalente Magnete, auch Ersatzmagnete. —

Um die Methode für kurze Stäbe bequem ausführen zu können, bediene ich mich »der magnetischen Bank«, deren Einrichtung und Gebrauch später mitgetheilt werden soll.

Zwei von den kleinen Magnetstäben hielten die Nadel auf Null, als der erste in eine Entfernung von 14,5^{cm} und der andere in eine Entfernung von 16,4^{cm} von der Nadel gelegt wurden, sonach:

$$\frac{m}{m'} = \frac{14,5^3}{16,4^3},$$

oder wie 1:1,506 werden sich die relativen Stärken der magnetischen Actionen beider Stäbe zu einander verhalten.

Ein Controlversuch läßt sich leicht anstellen. Auf der linken Seite (Fig. 16, Taf. I) gab der erste Stab eine Ablenkung von 10° in der Entfernung von 14,5^{cm}; der Methode nach wird nun der zweite Stab auf derselben Seite eine

gleiche Ablenkung in der Entfernung 16,4^{cm} gehen müssen, was auch der Versuch bestätigte.

Dieses Verfahren kann man bei kurzen gleich langen Stäben, sowie auch bei Hufeisenmagneten von gleicher und nicht zu großer Weite anwenden, hauptsächlich aber bei der Aufsuchung der Ersatzmagnete, behufs der Darstellung kleiner magnetischen Magazine.

b. Für lange und gleich lange Magnetstäbe.

Sind die Stäbe lang, so nehme ich in diesem Falle die Schwingungsmethode zu Hülfe und verfähre wie folgt. Eine kleine Magnetnadel *a* von 22^{mm} Länge und 2^{mm} Breite hängt an einem Coconfaden (Fig. 17, Taf. I) nach deren Schwingungen, die langsam genug erfolgen — denn meine Nadel brauchte unter dem Einflusse der Erde zu 60 Schwingungen 65,80 Secunden — man wohl im Stande seyn wird, einen Metronomen in Uebereinstimmung mit den Schwingungen der Nadel stellen zu können. Bringt man nun in eine gewisse Entfernung *r* den anziehenden Pol eines Magnetstabes *b*, so werden dadurch die Schwingungen der Nadel *a* beschleunigt; wird nun auf der entgegengesetzten Seite der gleiche Pol eines anderen Magnetstabes *c* der Nadel *a* gegenüber gebracht, so werden dadurch die Schwingungen der Magnetnadel *a* verzögert werden. Schiebt man nun diesen letzten Pol hin und her, bis die Schwingungen der Magnetnadel *a* weder beschleunigt noch vergrößert werden, also mit den Schlägen des gestellten Metronomen zusammenfallen, so sind auch hier wieder die Resultirenden der magnetischen Actionen einander gleich. Für den Stab *b* ist die Resultirende:

$$R = \frac{\mu m}{r^2},$$

wo μ die Quantität des Magnetismus der Nadel, m die des Magnetstabes und r die Entfernung des Stabes von der Magnetnadel bezeichnet. Die Resultirende R' für den zweiten Magnetstab *c* wird seyn:

$$R' = \frac{\mu m'}{r'^2},$$

in welchem Ausdrücke die vorkommenden Buchstaben die gleiche Bedeutung haben. Es ist nun auch hier $R = R'$, sonach:

$$\frac{m}{r^2} = \frac{m'}{r_1^2}$$

oder:

$$\frac{m}{m'} = \frac{r^2}{r_1^2},$$

d. h. die magnetischen Kräfte beider Magnetstäbe sind den Quadraten ihrer Entfernungen proportional.

Damit auch hier die Ausführung rasch erfolgen kann, so bediene ich mich wieder der magnetischen Bank, die ich mir construiert habe, und später, wie schon einmal erwähnt, näher beschrieben werden soll.

Für diese Versuche bedarf man;

1) 2 Stäbe à 1 Meter Länge und

2) 6 Stäbe à 0,3 Meter Länge. Die Stäbe unter 2) können zu einem Magazin vereinigt werden.

Für zwei gleich lange Stäbe betragen die Entfernungen von der Nadel, in welchen sie die Schwingungen der Nadel weder beschleunigten noch verzögerten, 250 und 260^{mm} von der Mitte der Nadel an gerechnet; sonach ist das Verhältniß der magnetischen Kräfte:

$$\frac{m}{m'} = \frac{250^2}{260^2}$$

oder: wie 1 : 1,081 werden sich die relativen Kräfte der magnetischen Actionen verhalten.

c) Folgerungen.

Um die Vergleichung mehrerer Magnetstäbe mit Leichtigkeit ausführen zu können, wähle man einen Normalstab, drücke dessen Stärke aus in der Stärke der horizontalen Componente H des Erdmagnetismus, nach Relation:

$$m = \frac{n^2 - k^2}{k^2} \times H$$

eine Stärke, welche wir die absolute Stärke der magnetischen Action des Stabes nennen wollen. In dieser Formel

ist k die Schwingungszahl der Nadel unter dem Einflusse der Erde und n die Schwingungszahl derselben unter dem Einflusse der Erde und des Pols, in einer und derselben Zeit T . Setzt man den Ausdruck:

$$\frac{n^2 - k^2}{k^2} = \alpha$$

so wird:

$$m = \alpha \times H$$

oder:

$$m = \alpha \times P \times \cos i.$$

wo P die magnetische Erdkraft und i den Winkel der magnetischen Inclination bedeutet. Für zwei Stäbe fand man nun:

$$\frac{m}{m'} = \frac{r^2}{r_1^2}$$

und hieraus:

$$m' = \frac{r_1^2}{r^2} \times m.$$

Berücksichtigt man den obigen Werth für m , so wird:

$$m' = \frac{r_1^2 \cdot \alpha \cdot P \cdot \cos i}{r^2}$$

eine Formel für die Stärke der magnetischen Action eines Stabes, ausgedrückt in der Stärke der magnetischen Erdkraft. Für $r = 1$ ist:

$$m' = r_1^2 \cdot \alpha \cdot P \cdot \cos i.$$

VIII. *Ueber einige eigenthümlichen elektromagnetischen Erscheinungen, und über die Weber'sche Hypothese vom Elektro-Magnetismus; von Dr. E. Villari.*

Professor am Kgl. Lyceum in Florenz.

Die Thatfachen, welche auf eine moleculare Bewegung bei den magnetischen Erscheinungen hindeuten, sind äußerst zahlreich, im Gegensatze zu der Vorstellung von der Bewegung der sogenannten magnetischen Fluida. Ich habe, wenn-

gleich später als Prof. Poggendorff¹⁾, beobachtet, daß, wenn man eine gehärtete Stahlstange mittelst eines elektrischen Stromes magnetisirt hat, diese sich mittelst eines schwachen elektrischen Stromes von Neuem im entgegengesetzten Sinne magnetisirt, diese ihre letztere Polarität aber bei Aufhebung des schwachen elektrischen Stromes verliert, um wieder die erstere Polarität anzunehmen. Mit einem noch stärkeren entgegengesetzten Strome kann man die Stange gänzlich entmagnetisiren, und auch ihre bleibende Polarität umkehren.²⁾

1) Poggendorff in seinen Annalen Bd. LXXXV, S. 156, 1858.

2) Wir wollen nicht unterlassen zu bemerken, daß wenn derartige Versuche mit sehr hartem Stahl gemacht werden, eine gewisse Achtsamkeit nöthig ist, um die Polarität der zu untersuchenden Stange mit Genauigkeit zu bestimmen. Ich experimentirte mit einer dicken Spirale von 330 Millimetern Länge, 120^{mm} innerem und 190^{mm} äußerem Durchmesser: im Innern derselben, gegen ihre Axe zu, war ein Stab von sehr hartem Stahle angebracht, dessen magnetisches Moment mittels eines Weber'schen Magnetometers bestimmt wurde. Dieser Stab war 340^{mm} lang und 15^{mm} dick. Nachdem ich während weniger Minuten einen elektrischen Strom von 4 Bunsen'schen Elementen (etwa 200^{mm} hoch) durch die äußere Spirale geleitet und den Stab stark magnetisirt hatte, liefs ich durch dieselbe Spirale einen Strom von 2 Daniell'schen Elementen in entgegengesetzter Richtung mit der vorigen gehen. Das Magnetometer gab, durch die gleichzeitige Wirkung dieses Stromes und des Stahls, einen geringeren Ausschlag als der, welchen man durch die alleinige Wirkung der 2 Daniell'schen Elemente erhalten haben würde. Es war also klar, daß der permanente Magnetismus des Stabes durch den Strom der zwei Daniell'schen Elemente nicht verändert worden war, und das Magnetometer den Unterschied der Wirkungen der Spirale und des Stahlstabes angab. Das Auffallende aber war, daß wenn man dem Stabe eine magnetisirte Nadel bis auf einige Centimeter nahe brachte, diese (scheinbar vom Stahle) so angezogen wurde, daß sie in dem Stabe eine der von den zwei Daniell'schen Elementen durchlaufenen Spirale gleiche Polarität anzeigte. Näherte man aber die Nadel immer mehr dem Stabe, bis auf weniger als 1 Centimeter, so stiefs er denselben Pol der Nadel, welchen er vorher anzuziehen schien, entschieden ab. Hieraus konnte man schliessen, daß die Polarität des Stabes durch die Einwirkung der zwei Daniell'schen Elemente nicht verändert worden war, daß jedoch die Wirkung der Spirale auf die Nadel prädominirte, wenn letztere sich in einer größeren Entfernung als einige Centimeter vom Stabe befand, daß hingegen die magnetische Kraft des

Marianini hatte schon analoge Versuche gemacht, sich dabei der Entladung einer Leydener Flasche bedienend.¹⁾

Diese Thatsachen zeigen uns, wie die magnetischen Wirkungen eines elektrischen Stromes theils von dem magnetischen Zustande oder wenn man will, von dem vorherbestehenden molecularen Zustande des Stahlstabes abhängen. Wenn nun auch diese Erscheinungen in der Weber'schen Hypothese vom Magnetismus²⁾ ziemlich genügend erklärt werden, so lassen sie sich doch auch gut in der Hypothese von den zwei Fluidis darstellen.

So viel ich weifs, hat bis jetzt noch Niemand die Einwirkungen, welche der vorherbestehende magnetische Zustand eines Stahlstabes auf die magneto-elektrischen Ströme ausübt, und welche durch Modification des Magnetismus in demselben entstehen, näher untersucht. Es ist klar, dafs wenn die Veränderungen des magnetischen Moments eines Stahlstabes von einer molecularen Bewegung begleitet wären,

Stahlstabes überwog, wenn die Nadel nur einige Centimeter abstand. Zwischen dem Raum, in dem die Wirkung des Stabes vorherrschte, und dem weit gröfseren, in dem die Wirkung der Spirale überwog, war eine Zwischen-Zone, in der das System keine Wirkung auf die Nadel ausübte. Die Erscheinung war immer dieselbe, von welchem Punkte man auch die Nadel dem Stahlstabe näherte. Folglich dürfte man nach verschiedenen Distanzen vom Stabe, dessen Polarität verschieden beurtheilen, und das beste Mittel diese zu bestimmen würde deshalb das seyn, auf dem Stabe eine Nähnadel zu magnetisiren, und dann nach der Polarität dieser die Polarität des Stahlstabes zu bestimmen.

- 1) Marianini, *Raccolta* Vol. 1 p. 1 und *Ann. de chim. et de phys.* T. XVI, p. 436 et 449; vergleiche auch Wiedemann *Galvanismus*.
- 2) Unter Weber'scher Hypothese haben wir die sonst unter dem Namen der Ampère'schen bekannte verstehen wollen. Diese letztere jedoch kommt, wie schon Wiedemann in seinem vortrefflichen Werke *über Galvanismus*, Theil II, §. 59 u. ff. bemerkt, auf die alte Theorie von der Trennung der Fluida zurück, weil sie annimmt, (S. Ampère, *Ann. de chim. et de phys.* T. XV, p. 476.), dafs im Augenblicke der Magnetisirung die molecularen Strömungen erzeugt werden. Weber hingegen war zuerst derjenige, welcher annahm, dafs die elektrischen Strömungen unausgesetzt um die Molecüle circuliren, und dafs diese durch Einwirkung einer magnetischen Kraft sich bewegen, um eine bestimmte Stellung einzunehmen.

sie mit verschiedener Schnelligkeit statthaben würden, je nach dem vorhergehenden molecularen Zustande des Stabes: wie nun ferner die inducirten magneto-elektrischen Ströme, Function der Zeit sind, in der sich die magnetische Modification vollzieht, so müßte die Stärke dieser inducirten Ströme vom vorhergehenden molecularen Zustande des Stabes abhängen. Von dieser Annahme ausgehend, bin ich unvermuthet auf eine eigenthümliche Erscheinung von elektromagnetischer Induction gestossen, welche sich nur durch die Weber'sche Hypothese vom Magnetismus erklären läßt, hingegen die alte Hypothese von den magnetischen Fluidis ¹⁾ gänzlich umstößt, eine Lehre, welche in den berühmten Werken Poisson's noch aufrecht erhalten wird.

Ich habe mich bei den Untersuchungen dieser Erscheinungen eines sehr einfachen Apparats bedient, welcher aus zwei Spiralen bestand, einer äußeren oder magnetisirenden, und einer anderen inducirten, welche innerhalb der ersteren derartig befestigt war, daß beide eine gemeinschaftliche Axe hatten. ²⁾

Die äußere Spirale war um einen Carton-Cylinder, und die innere um einen, um jede störende Einwirkung zu vermeiden, gespaltenen Messing-Cylinder gewunden. Im Innern der inducirten Spirale, welche mit einem Weber'schen Galvanometer verbunden war, wurden die zu untersuchenden Stahlstäbe angebracht. Das Galvanometer stand ungefähr fünf oder sechs Meter von den Spiralen ab, und ein vorausgehender Versuch stellte fest, daß diese nicht direct auf jenen merkbar einwirkten, selbst wenn man in den Spiralen einen dicken Eisenstab befestigt und diesen magnetisirt hatte.

Nachdem die Apparate so vor jeder störenden Einwirkung gesichert waren, wurden die Versuche mit einer ge-

1) Wir halten es hier für unsere Pflicht auf ein neuestes Werk des Hrn. v. Waltenhofen hinzuweisen, welches einen Fall von anomaler Magnetisirung behandelt, welcher darauf hinausläuft, daß die magnetischen Erscheinungen von einer molecularen Bewegung und nicht von einem Fluidum abhängen. (*S. Phil. Magazine, February 1865, p. 113*).

2) Die erwähnten Spiralen sind dieselben, welche in Anmerkung 2) der Seite 323 angeführt wurden,

härteten Stahlstange von 350^{mm} Länge und 15^{mm} Dicke ausgeführt. Nachdem diese Stange in der inneren Spirale angebracht worden war, wurde dieselbe mittelst vier Bunsen'scher Elemente (ungefähr 200^{mm} hoch) stark magnetisirt. Nachdem der magnetisirende Strom unterbrochen war,¹⁾ wurde das Weber'sche Galvanometer mit der inneren Spirale in Verbindung gesetzt, worauf man durch die äußere Spirale den von einem Daniell'schen Elemente (etwa 100^{mm} hoch) erzeugten Strom erst in der nämlichen Richtung (directe Strömung) des Stromes der 4 Bunsen'schen Elemente, und gleich darauf in entgegengesetzter Richtung (entgegengesetzte Strömung) gehen liefs; man kann nun am Galvanometer²⁾ die durch Unterbrechung des Stromes selbst hervorgerufenen inducirten Ströme beobachten. Hier sind die inducirten Ströme nach Millimetern auf der Galvanometer-Scala, welche 2 Meter abstand, angegeben.

Bei Unterbrechung des Stromes des 1 El. D.

direct 98^{mm}.

Bei Unterbrechung des Stromes des 1 El. D.

entgegengesetzt 103^{mm}.

Diese Abweichungen vermindern sich auf 83 und 91, wenn man 15^{mm} abzieht, welche der directen Einwirkung des Stromes der Säule auf die innere Spirale zuzuschreiben sind. Sie differiren jedoch zu wenig, um einen regelrechten Schluss daraus ziehen zu können. Es ist fast überflüssig zu bemerken, dafs, bevor man den zweiten Versuch anstellte, der Stahlstab von Neuem mit vier Bunsen'schen Elementen magnetisirt wurde, wie vor dem ersten Versuche.

Ich wiederholte diese Untersuchung mit dem Unterschied, dafs ich den durch Einwirkung eines Daniell'schen Elementes inducirten Strom beobachtete, nachdem ich, wie früher, den Stahl mit vier Bunsen'schen Elementen magneti-

1) Gewöhnlich unterbrach ich mehrmals den magnetisirenden Strom, um dem Stabe immer denselben Magnetismus, welchen er durch den Strom der 4 Bunsen'schen Elemente erhalten konnte, zu geben.

2) Das Galvanometer war durch einen unter ihm angebrachten magnetischen Stab empfindlicher gemacht worden.

sirt hatte; ich erhielt am Galvanometer die folgenden Ablenkungen:

Bei directem Strom von einem D.'schen El. . . 95^{mm}.

Bei entgegengesetztem Strom von einem D.'schen El. 220^{mm},
und nachdem der Stab von Neuem mit vier Bunsen'schen
Elementen magnetisirt worden war:

Bei directer Einwirkung von einem D.'schen El. . 95^{mm}.

„ „ „ „ „ „ „ „ „ 94^{mm}.

Bei entgegenges. Einwirkung von einem D.'schen El. 288^{mm}
und nach nochmaligem Magnetisiren mit vier Bunsen'schen
Elementen:

Bei entgegengesetzter Einwirkung 283^{mm}.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß der durch ein
D.'sches El. erzeugte magneto-elektrische Strom, welcher auf
einen Stahlstab einwirkt, am schwächsten ist, wenn er so
wirkt, daß dadurch dessen rückständiger Magnetismus ver-
mehrt wird, und am stärksten ist, wenn er auf Verminde-
rung desselben hinwirkt.

Eine solche durch denselben Strom erzeugte Verschie-
denheit kann entweder von verschiedener Modification der
Intensität des magnetischen Moments des Stabes, oder von
der verschiedenen Schnelligkeit, mit der sich die Modifica-
tionen selbst äußern, abhängen. Diefs schließt indess nicht
die Möglichkeit aus, daß diese beiden Ursachen zu gleicher
Zeit stattfinden. Aber welche von diesen Annahmen be-
währt sich?

Um diese Frage zu lösen, stellte ich (um den Magnetis-
mus des Stabes in den verschiedenen Phasen zu messen)
die früher angewandten Spiralen in einer Entfernung von
150 C. von der Nadel des Weber'schen Magnetometers
so auf, daß die Verlängerung der Axe derselben horizontal
auslief und mit einer auf den Mittelpunkt der Nadel des
Magnetometers gestellten Senkrechten zusammenfiel. Nach-
dem hierauf der Apparat orientirt und die Stahlstange wie
gewöhnlich mit dem Strome von sechs Bunsen'schen Ele-
menten magnetisirt worden war, stellte ich das Magnetome-
ter mittelst eines zweckmäßig unter ihm angebrachten Sta-

bis wieder auf Null. Der direct oder dem vorhergehenden entgegengesetzte Strom eines D.'schen El., welcher durch die Spirale geleitet wurde, modificirte den Magnetismus des Stabes in der Art, wie es aus den folgenden magnetometrischen Ablenkungen hervorgeht.

Nachdem der Stab durch sechs Bunsen'sche Elemente magnetisirt war:

Strom 1 Daniell'schen Elements	direct	. . . + 99 ^{mm} ,
„	„	„ unterbrochen . 0,
„	„	„ direct . . . + 96,
„	„	„ entgegengesetzt — 146,
„	„	„ unterbrochen . — 51.

Aus diesen Versuchen können wir schliessen, dass wenn der Strom von einem D.'schen Element benutzt wird, um die Stahlstange von Neuem zu magnetisiren, er den Magnetismus derselben nur um ungefähr $\frac{2}{3}$ von dem vermehrt, um welches derselbe Strom, angewandt um sie zu demagnetisiren, ihren Magnetismus vermindert.

Wie nun aber der durch entgegengesetzte (*inverso*) Einwirkung eines D.'schen Elements inducirte Strom ungefähr viermal stärker als der durch directe (*inverso*) Einwirkung erzeugte ist, so war vorauszusetzen, dass die grösse Differenz zwischen den zwei inducirten Strömen nicht blofs abhängt von diesem kleinen Unterschiede in der Modification des magnetischen Moments des Stabes, welche durch die zwei Richtungen desselben Stromes hervorgebracht wurde.

Um eine solche Annahme durch Versuche direct zu bestätigen, habe ich, nach einander und ohne Unterbrechung (damit die angewandten Elemente nicht merkbar ihre Intensität veränderten), eine doppelte Reihe von Versuchen angestellt. In der ersten Reihe maass ich mit dem Magnetometer die Zunahme des Magnetismus, welche durch den directen Strom von 1 D.'schen El. erzielt wurde, und schwächte dann diesen Strom mittelst eines Rheostaten so weit, dass er, in einer der vorigen entgegengesetzter Richtung wirkend, eine Verminderung des Magnetismus in dem Stabe bewirkte, welche an absolutem Werthe der von dem

directen und ungeschwächten Ströme des 1 D.'schen El. bewirkten Vermehrung gleich kam. Die nachfolgenden Zahlen zeigen die magnetometrischen Ablenkungen an, wodurch die Intensität des Magnetismus des Stabes gemessen wird.

1) Harter, von 6 Bunsen'schen El.

magnetisirter Stahl + 73^{mm} am Magnetom.

Von dem *directen* Strom 1 D.'schen

El. magnetis. Stahl + 123 am Magnetom.

Entgegeng. Strom von 1 D.'schen.

El. und durch den Rheostaten

geschwächter + 22 am Magnetom.

2) Von 6 Bunsen'schen El. magnetisirter Stahl + 72 am Magnetom.

Von 1 D.'schen El. magnetisirter

Stahl, *direct* + 121 am Magnetom.

Derselbe, entgegengesetzt und ge-

schwächt wie oben + 21 am Magnetom.

Bei diesen Versuchen ist die Modification des magnetischen Momentes des Stabes sowohl nach *minus* als *plus*, von 50^{mm} magnetometrischer Abweichung gemessen.

Bei der zweiten Versuchsreihe habe ich am Weber'schen Galvanometer die inducirten Ströme gemessen, welche durch die gleichen Modificationen des magnetischen Moments des Stabes erhalten wurden. Bei diesen Messungen waren die Spiralen wieder bis auf auf 5 Meter vom Galvanometer entfernt worden, damit sie keine *directe* Einwirkung auf denselben hätten. Folgendes sind die Resultate dieser Messungen:

1) Bei Schließung von 1 D. El. (*direct*) wich

das Galvanometer ab + 182^{mm}.

Bei Oeffnung des 1 D. El. (*direct*) wich das

Galvanometer ab - 183.

2) Bei Schließung von 1 D. El. *direct* wich das

Galvanometer ab + 182.

Bei Oeffnung des 1 D. El. *direct* wich das

Galvanometer ab - 183.

- 3) Bei Schließung 1 D. El., (entgegengesetzter, vom Rheostat geschwächter Strom, wie bei der ersten Versuchsreihe) wich das Galvanometer ab — 328^{mm}.
 Bei Oeffnung + 120.
 Bei entgegengesetzter Einwirkung wie vorher — 128.
 Bei der Oeffnung + 122.
- 4) Nachdem der Stahl mit 6 Bunsen'schen El. von Neuem magnetisirt worden war:
 Bei entgegengesetzter Einwirkung (wie bei 3. Versuch) — 328.
 Bei Oeffnung + 125.

Aus dem Vorhergehenden können wir also schliessen, daß gleiche magnetische Modificationen eines Stabes sehr verschiedene Inductionsströme erzeugen, und zwar: wenn man den Magnetismus eines bis zur Sättigung magnetisirten Stahlstabes vermindert, erhält man eine inducirte Strömung, welche ungefähr doppelt so stark ist als die, welche man erhält, wenn man den Magnetismus jenes um eine dem absoluten Werthe gleiche Quantität vermehrt. Diese Verschiedenheit zwischen den zwei inducirten Strömen ist größer als man annehmen konnte, besonders, wenn man bedenkt (bei Beobachtung der so eben gegebenen magnetometrischen Angaben), daß die Ablenkungen des Magnetometers in minder schneller Proportion zunehmen, als die magnetischen Kräfte, welche sie erzeugen, und ferner, daß die von der alleinigen Wirkung des ungeschwächten Stromes erzeugte Induction größer seyn muß als die, welche von dem, durch den Rheostat geschwächten Strom hervorgebracht wird.

Diese Verschiedenheit von, durch gleiche Modificationen des magnetischen Moments eines Stahlstabes inducirten Strömen kann nicht vorkommen, wenn man nicht annimmt, daß die Verminderung des Magnetismus der Stange, in dem von uns besprochenen Falle, in einer kürzeren Zeit vor sich geht als die gleiche Zunahme. Die Moleculle des übersättigt magnetisirten Stabes befinden sich in einem Zustande von labi-

lem Gleichgewicht (welches von einer Art molecularer Reibung unterhalten wird) gleichsam, in einem Zustande von innerer Spannung (wie die Glastheilchen bei den batavischen Thränen, welche bei dem kleinsten Schlage mit der größten Heftigkeit zersplittern) und dieß besonders, wenn, wie in unserm Falle, ein elektrischer Strom auf sie wirkt, welcher ihre Bewegung befördert.

Eine ganz analoge Erscheinung zeigt sich bei gewöhnlicher Reibung. Setzen wir voraus, ein Stahldraht sey in den Grenzen seiner Elasticität in der Weise gedreht, daß er nach Ablassen der drehenden Kraft seine erste Stellung wegen einer unbedeutenden Reibung, welche sich widersetzt, nicht wieder einnehmen kann. Es ist klar, daß wenn man jetzt auf denselben Draht eine schwache entdrehende Kraft wirken läßt, man sogleich und mit großer Schnelligkeit denselben in der Art in seine erste Stellung zurücktreten sehen wird, daß dadurch die Schnelligkeit, welche ihm dieselbe Kraft mitgetheilt haben würde, wenn der Faden sich in dem von uns angenommenen Zustande befände, übertroffen worden wäre. In diesem Falle kann man die Effecte der Reibung direct beobachten, und im vorhergehenden Falle bemerkt man sie indirect, mittels der inducirten Ströme.

Weber¹⁾ hat gezeigt, daß der in einem geschlossenen, sich in der Nähe eines magnetischen Poles befindenden Kreise (und dasselbe muß für die Bewegung des Poles in der Nähe des geschlossenen Leiters gelten) inducirte Strom in jedem Augenblick mit der Schnelligkeit seiner Bewegung in Proportion steht; daraus folgt, daß die mittlere Schnelligkeit der molecularen Bewegung, welche die Verminderung des Magnetismus begleitet, in dem von uns angeführten Falle, beinahe doppelt so groß seyn muß als die, welche eine analoge Vermehrung des Magnetismus begleitet.

Die vorstehende von uns in Erwägung gezogene That-
sache ist um so wichtiger, als sie durch die Hypothese von den beiden Fluidis keine Erklärung finden kann, ohne an-

1) W. Weber, Elektromotorische Maafbestimmungen Leipzig 1846.

dere Hypothesen über dieselben zu machen; auch würde die Analogie die Erklärung einer ähnlichen Erscheinung durch diese Hypothese nicht unterstützen.

Um einen Begriff von der Intensität der vorhin angewandten Ströme zu haben, maß ich dieselben am Magnetometer, indem ich sie durch eine, 1 Meter vom Magnetometer (welcher wie folgt abwich) aufgestellte Spirale gehen liefs.

Strom von 1 D.'schen Element durch die

Spirale geleitet 61^{mm} am M.

Strom von 1 D.'schen Element durch die

Spirale und durch den Rheostat geleitet 40 am M.

Und hier wird die Thatsache bewiesen, dafs ein elektromagnetischer Strom, welcher von einem Drittel eines anderen Stromes inducirt ist, eine doppelt so grofse galvanometrische Ablenkung als der andere hervorbringt.

Bei diesen Untersuchungen habe ich genaue Messungen nicht vorgenommen, da mein Hauptzweck der war, die Thatsache festzustellen.

Wenn Eisen denselben Untersuchungen unterworfen wurde, erhielt man Resultate, welche mit denen beim Stahle erhaltenen analog waren, aber weniger deutlich, besonders wenn man mit weichem Eisen experimentirte; denn der rückständige Magnetismus in diesem ist verschwindend klein.

Die Untersuchungen mit dem Eisen haben folgende Zahlen ergeben:

Eisenstab 31 C. lang 9^{mm}, 3 dick, von 4 Bunsen'schen El. magnetisirt.

Bei directer Einwirkung von 2 Da-

niell'schen El. — 32° am Galvm.

Bei entgegengesetzter Einwirkung von

2 Daniell'schen El. + 37° am Galvm.

nach nochmaligem Magnetisiren des Stabes mit 4 B.'schen El.

Bei entgegenges. Einwirkung von

2 D.'schen El. + 37° am Galvm.¹⁾

1) Diese Versuche am Eisen, und alle folgenden wurden mit einem gewöhnlichen, astatischen Galvanometer gemacht und mit zwei neuen genau

Lenz ¹⁾ hat, auf Versuche gestützt, angenommen, daß der magneto-elektrische Inductions-Strom der Intensität des Magnetismus, welcher vermehrt oder vermindert, proportional sey.

Weber ²⁾ hat durch seine magnetometrischen Untersuchungen den Grundsatz eingehender bestätigt, nach welchem bei den elektro-dynamischen und magneto-elektrischen Inductionen die inducirten Ströme in Verhältniß stehen zu den Strömen und zu dem Magnetismus, welche inducirt. Lenz und Jacobi ³⁾ maßen mit einer auf jenen Grundsatz gegründeten Methode das magnetische Moment verschiedener Eisenstäbe mit Rücksicht auf ihre Form, Größe und magnetisirende Kraft. Wir müssen indeß darauf hinweisen, daß dieses Gesetz, besonders was den Stahl betrifft, nicht immer richtig ist; weshalb die von Lenz und Jacobi auch jetzt noch für Messung des Magnetismus der Stäbe vorgeschlagene Methode, wenn sie sich auch in den von den genannten Physikern beibehaltenen Gränzen recht gut bewährt, doch in manchen Fällen ungenau werden kann.

Zuletzt wollen wir noch bemerken, daß die magnetischen Erscheinungen im Stahle verwickelter sind, wie aus den weiter oben gemachten Bemerkungen hervorgehen dürfte.

mit den früher angewandten übereinstimmenden Spiralen, da ich während meiner Versuche von Pisa nach Florenz versetzt worden war. Die äußere Spirale war 32 C. lang und hatte 34^{mm} innern Durchmesser und war aus einem Kupferdrahte von 2^{mm} Dicke, welcher in 8 Schichten auf einem der Länge nach gespaltenen Messing-Cylinder angebracht war, construirt; die innere Spirale war aus 1^{mm} dickem Drahte in vier Schichten um einen der Länge nach gespaltenen Cylinder angebracht und war 31 C. lang bei 20^{mm} innerem Durchmesser. Um einen Anhaltspunkt zur Vergleichung zu haben, verzeichnen wir hier nachstehend die mit dem vorhergegangenen analogen Versuche, welche mit einer 33 C. langen Stahlstange angestellt wurden.

Mit 4 B.'schen Elementen magnetisirte Stahlstange.

Bei directer Einwirkung von 1 D.'schen El. . . . 13 Galvm.

» entgegenges. » » » » . . . 30 »

1) Lenz, Pogg. Ann. und vergleiche Dub, Elektromagnetismus.

2) Weber, l. c.

3) Lenz u. Jacobi, Pogg. Ann. Bd. XLVII und folg.

Ich will ein bezügliches Beispiel anführen. Ich habe in die schon angeführten Spiralen eine dritte von vier Schichten Kupferdraht von 1^{mm} Dicke gebildete, um eine 31 C. lange 9^{mm},3 dicke Stahlstange gewundene Spirale gesteckt. Die äußere Spirale war mit 4 Bunsen'schen Elementen, die mittlere mit einem astatischen Galvanometer, welcher 5 M. von den Spiralen abstand, in Verbindung gesetzt, und die innere wurde von 1 D.'schen Elem. durchlaufen; bald in derselben (directen) Richtung, bald in der den Bunsen'schen Elementen entgegengesetzten. Der Magnetismus des Stabes wurde mit dem Magnetometer gemessen; die erzielten Resultate sind die folgenden:

Der Strom von 4 Bunsen'schen Elementen durchläuft die äußere Spirale.

Der directe Strom von 1 D.'schen

El. durchläuft die innere Spirale

Galvanometer +41° Magnet. +16^{mm}

Der entgegengesetzte Strom von

1 D.'schen El. durchläuft die in-

nere Spirale

Galvanometer —27° Magnet. —10^{mm}

Hieraus erhellt, daß der directe Strom von 1 D.'schen El. eine Vermehrung des Magnetismus, und einen stärkeren magneto-elektrischen Inductions-Strom als derselbe entgegengesetzte Strom bewirkt hat. Diese Thatsache ist dem höchsten Grade von Magnetismus bei Stahl- und Eisenstäben völlig entgegengesetzt, sofern auch in diesem Falle die magnetischen Modificationen eines Stabes in keinem Verhältnisse stehen zu der magnetisirenden Kraft, welche sie erzeugt hat. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese und andere noch nicht genau untersuchten Anomalien auf die Complication des Verhältnisses zwischen den magnetischen Kräften der Stäbe und ihrer Form, Natur, magnetisirenden Kraft usw. irgend welchen Einfluß ausüben müssen.

Mit dem zuletzt genannten Apparat mit 3 Spiralen können wir sehr leicht beweisen, wie das magnetische Moment eines Stabes sich einem Maximum nähert. In der That, während der Strom von 3 Bunsen'schen Elementen durch

die äußere Spirale ging und einen Eisenstab magnetisirte, erhielt man, nachdem man den directen Strom von 3 D.'schen Elem. durch die innere Spirale gehen liefs, in der mittleren Spirale eine mit 15° des Galvanometers gemessene magneto-elektrische Induction¹⁾. Wenn man hingegen denselben Versuch wiederholte, nachdem der Stab von nur 1 B.'schen Elem. magnetisirt war, erhielt man durch Einwirkung der 3 D.'schen El. am Galvanometer eine Abweichung von 61° . Dieses beweist, dafs durch denselben Strom von 3 D.'schen El. der Magnetismus des Eisenstabes im ersten Falle weit weniger als im zweiten vermehrt wurde, weil in jenem das magnetische Moment des geprüften Stabes dem Maximum von Magnetismus viel näher kam als im zweiten Falle.

Bei diesem Versuche braucht man sich, hinsichtlich der Art den Magnetismus des Eisens zu messen, durchaus nicht zu beschränken, erstens, weil beim Eisen die besagten Anomalien wenig unterschieden sind, und zweitens weil die Versuche unter vollständig analogen Umständen gemacht wurden, da wir in beiden Fällen nur die bei Schliessung von 3 D.'schen El. inducirten Ströme gemessen hatten.

Dieselbe Erscheinung ist beim Stahl weniger bemerkbar, weil man bei diesem das Maximum von Magnetismus schwerer erreicht.

Folgerungen. — Aus dem was vorsteht, können wir also folgern:

1) Dafs die Magnetisirungs- und Entmagnetisirungs-Erscheinungen von einer Bewegung der Theilchen des Eisens und Stahles abhängen;

2) Dafs diese Bewegungen (wie man natürlicherweise annehmen konnte) je nach der vorhergehenden molecularen Beschaffenheit des Eisens oder Stahls, mit gröfserer oder minderer Schnelligkeit vor sich gehen;

3) Dafs der magneto-elektrische Inductions-Strom nicht immer mit der Modifications-Intensität des magnetischen

1) Die mittlere Spirale, um die es sich handelt, war aus 1^{mm} dickem Kupferdrahte, um eine 2 C. lange und 11^{mm} Durchmesser haltende Glasröhre gewunden.

Moments des Stabes proportional ist, weil der inducirte Strom eine Wirkung ist nicht nur der Modifications-Intensität, sondern auch der Schnelligkeit, mit der diese Modification erfolgt;

4) Endlich, daß die Modification des magnetischen Moments eines Stahlstabes nicht immer der Intensität des Stromes proportional ist, welcher sie erzeugt, und dieß unabhängig von dem höchsten Grade von Magnetismus, dessen die Eisen- und Stahl-Stäbe fähig sind.

Florenz, den 6. Juni 1866.

IX. Ueber die Abschwächung der Wirkung von Gasen durch beigemengte indifferente Gase und durch bloße Verdünnung; von W. Müller.

Im Anschluß an die Untersuchung¹⁾ über die Einwirkung des Wasserstoffs auf Metalloxyde bei Gegenwart indifferenter Gase wurden noch die folgenden Versuche ausgeführt. Zunächst erschien es von Interesse festzustellen, ob nicht andere durch Wasserstoff reducirbare Oxyde aus einer Stickstoffatmosphäre gleich dem Hammerschlage, den Wasserstoff nur zum Theil fortnehmen könnten, oder ob die Erscheinung lediglich eine Wechselwirkung zwischen Stickstoff, Wasserstoff und Hammerschlag wäre. Das zunächst angewandte Oxyd war das natürlich vorkommende Eisenoxyd, der Eisenglanz. Derselbe wurde zu Pulver zerrieben, kurze Zeit an der Luft geglüht, damit etwa vorhandene durch Erhitzen zersetzbare Verunreinigungen der Beobachtung nicht hinderlich würden. Das Pulver wurde in eine rechtwinklig gebogene, an der einen Seite zugeschmolzene Glasröhre gegeben und die Röhre mit dem zweiten offenen Schenkel in ein Gefäß mit Wasser gestellt. Die Röhre war zum Theil mit Luft

1) Pogg. Ann. Bd. CXXIX, S. 459.

erfüllt, aus deren Volumen die Mengen des nachher einwirkenden Stickstoffs sich ergab. Damit der Sauerstoff der Luft rasch vollständig entfernt würde, wurde in den ersten Versuchen durch Wasserstoff reducirtes Eisen dem Eisenglanz beigemischt. Das Wasserstoffgas wurde durch den im Wasser stehenden offenen Schenkel der Glasröhre zugeleitet. Das Oxyd und das Eisen in dem geschlossenen Schenkel wurden durch eine einfache Spirituslampe erhitzt. Das Wasser in dem offenen Schenkel zeigte bald einen festen Stand, nachdem es zuerst lebhaft gestiegen war, von Neuem zugeleiteter Wasserstoff wurde abermals in nicht zu langer Zeit von dem Eisenoxyd aufgenommen, und es dauerte nicht lange bis der Stand des Wassers wiederum fest erschien. Es wurde dann noch 2 Stunden erhitzt, und die Höhe der Wassersäule war wenig geändert. Nach dem Erkalten wurde nun das Volumen des noch vorhandenen Gases gleich $20\frac{3}{4}$ CC. gefunden. An Stickstoff waren ursprünglich $9\frac{1}{2}$ CC. (aus dem Volumen der Luft berechnet) vorhanden, also in dem unwirksamen Gemenge 53,1 Proc. Wasserstoff. Als jedoch am folgenden Tage von Neuem einige Stunden erhitzt wurde, zeigte sich der Wasserstand verändert, das Volumen des Gases war geringer, es war noch Wasserstoff verschwunden. Der neue Stand des Wassers war bei längerem Erhitzen wieder constant. Diese Erscheinung ließe sich erklären durch die Annahme, daß das Eisenoxyd sich verändert hat. Eisenoxyd ist nämlich in verschiedenen Modificationen durch Wasserstoff in ganz verschiedenem Grade reducierbar wie der Verfasser in einer späteren Abhandlung über die zur Reduction der Oxyde nöthige Temperatur noch näher darthun wird. Aber wodurch wird die Veränderung des Eisenoxyds hervorgerufen? Bildet sich durch Einwirkung von dem vorhandenen Dampf auf das unveränderte oder zum Theil reducirte Oxyd ein Hydrat oder wird durch das lange Erhitzen der Eisenglanz verändert, ähnlich wie nach den Untersuchungen von Péan de Saint Gilles¹⁾

1) *Ann. ch. phys.* (3) t. XLVI, p. 47.

Poggendorff's Annal. Bd. CXXXIII.

und E. Davies ¹⁾ das Eisenoxydhydrat durch längeres Erhitzen bis 100° eine Umwandlung erleidet? diese Frage ist durch Versuche nicht weiter entschieden. Die ganze Masse war übrigens nicht zu einer leicht reducirbaren geworden, denn ein großer Theil des Wasserstoffs blieb auch nachher dem Stickstoff beigemengt. — In einem zweiten Versuche, der ebenfalls mit Eisenglanz, Eisen, Luft und Wasserstoff angestellt wurde, war der Verlauf der gleiche, am Ende des Versuchs waren noch 40,2 Proc. von der Gesamtmenge der Gase an Wasserstoff vorhanden.

Ein dritter Versuch wurde mit Eisenglanz, Luft und Wasserstoff ausgeführt, so daß der Sauerstoff der Luft entweder durch den beigemengten Wasserstoff oder durch schon reducirten Eisenglanz entfernt wurde. Nachdem im Anfang des Versuchs eine lebhaftere Einwirkung stattgefunden hatte, nahm das Wasser bald verhältnißmäßig einen festen Stand an, der sich jedoch nach mehrstündigem Erhitzen wieder verändert zeigte. Mit Unterbrechung wurde im Ganzen 25 Stunden erhitzt, in den letzten Stunden wurde eine wesentliche Aenderung des Wassers nicht bemerkt und es ergab sich, daß schließlich auf 18 CC. ursprünglich vorhandenen Stickstoffs 7,8 CC. Wasserstoff, also von der Gesamtmenge beider Gase 30,2 Proc. Wasserstoff vorhanden waren.

Ein neuer Versuch war so abgeändert, daß der Sauerstoff der Luft durch Phosphor, der auf einem Stück Kork im offenen Schenkel der Glasröhre schwamm, hinweggenommen wurde. Nach der Entfernung des Sauerstoffs wurde Wasserstoff hinzugeleitet und wie früher durch eine Spirituslampe erhitzt. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt als sich eine lebhaftere Einwirkung zeigte, nachdem das Wasser einen anscheinend festen Stand angenommen hatte, wurde die Spirituslampe entfernt. Die Volumina der Gase wurden nach der Länge der Glasröhre bestimmt. Auf 5½ Zoll Stickstoff wurden 6½ Zoll Wasserstoff gefunden, also

1) Chem. Soc. S. (2). t. IV, p. 69.

auf die Gesamtmenge 53 Proc., ganz ähnlich wie im ersten Versuche, der 53,1 Proc. ergeben hatte.

Aus diesen Versuchen geht nun unzweifelhaft hervor, daß die Anwesenheit des Stickstoffs die Einwirkung des Wasserstoffs beeinträchtigt und aus der Uebereinstimmung des ersten und letzten Versuchs folgt, daß bei einem bestimmten Volumenverhältniß beider Gase die Wirkung des Wasserstoffs aufhört. Bei längerem Erhitzen erfolgt wahrscheinlich eine Umänderung des Eisenoxys und in Folge davon eine erneute Einwirkung des Wasserstoffs. In dem Falle, in welchem am längsten erhitzt war (25 Stunden), blieb am wenigsten Wasserstoff zurück (30,2 Proc.). Die hemmende Wirkung des Stickstoffs auf Wasserstoff zeigt sich also nicht allein dem Hammerschlag gegenüber, sondern auch, und wie man sieht in größerem Maße, beim Eisenglanz.

Alle früheren Versuche sprechen zu Gunsten der Ansicht, daß die mechanische Anziehung der beigemengten Gase das Hinderniß für die Wirkung des Wasserstoffs sey. Namentlich wiesen die Versuche mit Hammerschlag und Wasserstoff in einer zugeschmolzenen Glasröhre, als durch miteingeschlossenes Chlorcalcium die Wasserdämpfe entfernt wurden, durch das fast gänzliche Verschwinden des Wasserstoffs darauf hin, daß eine Verdünnung die Wirkung des letzteren nicht abschwächen könnte. Da nun beim Eisenglanz der Wasserstoff durch Stickstoff noch mehr gehindert erschien, als beim Hammerschlag, so war es wahrscheinlich, daß die Wirkung einer Verdünnung sich leichter zeigen würde, und es wurde deshalb der obige Versuch mit Eisenglanz wiederholt.

In zwei Glasröhren von etwa 2½ Linien Durchmesser wurde nach der einen Seite pulverisirter Eisenglanz, nach der anderen Seite möglichst wasserfreies, doch nicht geschmolzenes Chlorcalcium gegeben. Die an beiden Seiten ausgezogenen Glasröhren wurden dann, wie auch früher, während Wasserstoffgas hindurchströmte, an dem äußeren Ende und nachher auf der anderen Seite zugeschmolzen. Die Länge des

mit Wasserstoff gefüllten Theils der Röhren betrug ungefähr $8\frac{3}{4}$ und $8\frac{1}{4}$ Zoll. Die mit einem Drahtnetze umwickelten Röhren wurden über der einfachen Spirituslampe erhitzt. Nach 7stündigem Erhitzen wurden die Spitzen der Röhren unter Wasser abgebrochen, und es zeigte sich ein Rest $4\frac{3}{4}$ und $4\frac{1}{4}$ Zoll von unverbundenem Wasserstoff, also über 50 Proc., während bei demselben Versuche mit Hammer-schlag fast aller Wasserstoff in viel kürzerer Zeit verschwunden war. Bei zwei neuen Versuchen wurde noch längere Zeit erhitzt, damit es sich herausstellte, ob die Einwirkung des Wasserstoffs an der angegebenen Gränze stehen bliebe. Eine Röhre mit $7\frac{1}{2}$ Zoll Wasserstoff wurde an drei Tagen erhitzt und zwar 7, 6 und 4 Stunden. Sie zeigte einen im Verhältniß zu den beiden vorhergehenden Versuchen geringeren Rest von $2\frac{3}{4}$ Zoll. Bei dem vierten Versuche wurde an 6 Tagen 7, 6, 4, 6, 8 und 6 Stunden erhitzt, und es blieb bei $7\frac{1}{4}$ Zoll Wasserstoff nur 1 Zoll Rest. Der Rest an Wasserstoff nimmt also ebenso beim längeren Erhitzen ab, wie in der Atmosphäre von Stickstoff und Wasserstoff. Hat man die Ursache davon in der Veränderung des Eisen-oxyds zu suchen, so wäre diese im letzten Falle wohl nur von der Einwirkung der Wärme herzuleiten. Uebrigens können die genannten nach längerem Erhitzen erst eintretenden Veränderungen bei der Erklärung der Wirkung von Wasserdampf und Wasserstoff auf Eisen und Eisenoxydul-oxyd, die den Ausgangspunkt dieser Untersuchungen bilden, nicht wohl in Betracht gezogen werden.

Dafs bei den vorstehend beschriebenen Versuchen nicht etwa die Zeit der Diffusion von Wasserdampf und Wasserstoff oder von beiden mit Stickstoff ein wesentliches Moment bildet, läfst sich bei der langen Dauer der Versuche schon nicht erwarten, ergiebt sich aber ausserdem aus den früheren Erfahrungen mit Wasserstoff, Wasserdampf und Stickstoff gegenüber dem Kupferoxyd und dem amorphen Eisenoxyd, nach denen der Wasserstoff jedesmal rasch verschwand.

Die blofse Verdünnung also ist hinreichend, um bei

einer bestimmten Temperatur die Einwirkung des Wasserstoffs auf Eisenglanz zu hindern, wenn bei derselben Temperatur der nicht verdünnte Wasserstoff einwirkt. Vergleicht man die nach mehrstündigem Erhitzen des Wasserstoffs und Stickstoffs allein restirenden Mengen von Wasserstoff, so findet man, daß nach den obigen Versuchen unter beiden Verhältnissen in dem demselben Raume eine fast gleiche Menge von Wasserstoff zurückbleibt, und so nimmt es den Anschein, als ob der Stickstoff beim Eisenglanz nur verdünnend wirkte. Doch sind die Versuche zu wenig vollständig, als daß diese Ansicht mit Bestimmtheit aus denselben gefolgert werden könnte, namentlich darf nicht übersehen werden, daß bei verschiedener Gröfse der zugeschmolzenen Glasröhren von der einen ein verhältnißmäfsig gröfserer Theil erhitzt wird, als von der anderen, und demnach der gleiche Druck im Innern eine verschiedene Zahl von Volumprocenten Wasserstoff verlangt. Außerdem wurde durch besondere Versuche für Kupferoxyd festgestellt, daß um die Hälfte verdünntes Wasserstoffgas in seiner Einwirkung nicht wesentlich verändert erscheint, während die reducirende Kraft des mit Stickstoff gemengten bedeutend geschwächt ist, wie unten noch näher ausgeführt werden soll.

Da beigemengter Stickstoff sowohl die Wirkung des Wasserstoffs beeinträchtigt als auch die Verdünnung desselben, so ist es nahe liegend zu vermuthen, daß eine Beimengung von Stickstoff unter gleichzeitiger Verdünnung stärker abschwächt als Stickstoff für sich bei gewöhnlichem Druck. Diese Wirkung zu beobachten ist aber dadurch erschwert, daß bei langem Erhitzen des Eisenglanzes eine allmähliche Abnahme der Menge des Wasserstoffs stattfindet. In einem angestellten Versuche wurde Eisenglanz, Stickstoff und Wasserstoff in einer rechtwinklig umgebogenen Glasröhre erhitzt, während der offene Schenkel in ein eisernes Rohr tauchte, welches mit Quecksilber erfüllt war. Auf dem Quecksilber schwammen in der Röhre einige Stücke Chlorcalcium. Als der Stand des Quecksilbers bei einem Druck von ungefähr einer halben Atmosphäre im Inneren

der Glasröhre längere Zeit wenig verändert war, wurde die Röhre soweit in das Quecksilber eingetaucht, daß die Gase unter dem Drucke einer vollen Atmosphäre standen. Dann wurde von Neuem drei Stunden lang erhitzt, ohne daß das Quecksilber in der Röhre seinen Stand wesentlich geändert hätte. Nach dem Erkalten fanden sich nach dem Stande des Quecksilbers 33 Proc. von der Gesamtmenge der Gase an Wasserstoff vor. Im Ganzen war 26 Stunden erhitzt worden. Eine vermehrte Abschwächung war also nicht nachgewiesen.

Dem Wunsche, ein Aufheben der chemischen Wirksamkeit des Wasserstoffs auch durch andere Gase, als durch Wasserdampf und Stickstoff zu versuchen, trat der Mangel an zur Verwendung geeigneten Gasen entgegen. Wie schon bei einem früheren Versuche bemerkt, war durch Kohlensäure und Wasserstoff nicht eine bald abschließende Reaction zu erlangen, indem die angewandte Temperatur, obschon kaum dunkle Rothgluth, wahrscheinlich eine Zersetzung der Kohlensäure herbeigeführt hatte. Aehnliches war bei Stickstoffoxyd usw. zu erwarten.

Umgekehrt zeigte sich aber die Möglichkeit die hemmende Kraft des Stickstoffs an anderen reducirenden Gasen zu prüfen. Unter letzteren wurde das Kohlenoxydgas ausgewählt. In einer durch kalihaltiges Wasser abgesperrten, am oberen Ende zugeschmolzenen und rechtwinklig umgebogenen Glasröhre; ganz wie bei den früheren Versuchen, wurde Eisenglanz mit Kohlenoxydgas bei Gegenwart von Stickstoff erhitzt. Das Kohlenoxydgas war mit Hülfe von Schwefelsäure aus Oxalsäure gewonnen.

Im ersten Versuche füllte der Stickstoff 10 Zoll der Glasröhre und das Kohlenoxydgas 2½ Zoll. Es wurde längere Zeit erhitzt, ohne daß eine Aenderung im Stand des Wassers eingetreten wäre. Die Wirkung des Kohlenoxydgases war also durch den beigemengten Stickstoff vollständig aufgehoben.

Bei einem zweiten Versuche wurde mehr Kohlenoxydgas genommen, und das Volumen des Gasgemenges fing bald

nach dem Erhitzen an sich zu verringern. Als in dem Steigen des Wassers ein Stillstand eingetreten war, wurde die Spirituslampe fortgenommen und nach dem Erkalten gemessen. Es ergab sich, daß auf 8 Zoll Stickstoff $9\frac{1}{2}$ Zoll Kohlenoxydgas zurückgeblieben waren, also von dem Gesamtvolumen beider $53\frac{1}{2}$ Proc. In dem auf mehrere Stunden fast unveränderten Stande des kalihaltigen Wassers zeigte sich, daß die gebildete Kohlensäure völlig absorbiert war.

Da auffallender Weise das Volumen des zurückgehaltenen Stickstoffs nahezu dem Volumen des Wasserstoffs gleich war, so erschien es von Interesse festzustellen, wie ein Gemenge von beiden dem Stickstoff gegenüber sich verhalten würde. Es wurde deshalb zu einem unwirksamen Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff aus einem früheren Versuche, welches 53 Proc. Wasserstoff enthielt, Kohlenoxydgas hinzugegeben. Als der Stand des Wassers constant erschien, wurde mit dem Erhitzen aufgehört und später gemessen. Das Volumen des Gemenges war fast dasselbe wie vor dem Zusetzen von Kohlenoxydgas, auf $5\frac{3}{4}$ Zoll Stickstoff waren $6\frac{1}{2}$ Zoll an unwirksamen Gasen vorhanden. In welchem Verhältnisse Kohlenoxydgas und Wasserstoff sich vorfanden, ist nicht festgestellt.

Ein vierter Versuch mit Stickstoff und Kohlenoxydgas ergab jedoch ein unwirksames Gemenge, das gegen 70 Volumina Kohlenoxydgas auf 30 Volumina Stickstoff enthielt. Vielleicht (war bei diesem Versuche die angewandte Wärme etwas geringer als vorher, indessen das Resultat nöthigt von der vorher ausgesprochenen Gleichheit der Raumtheile des unwirksam gewordenen Wasserstoffs und Kohlenoxyds abzusehen.

Was aber für die vorliegende Untersuchung die Hauptsache war, daß auch Kohlenoxydgas in seiner Wirkung durch Stickstoff gehindert wird, ergab sich mit voller Bestimmtheit.

Weiterhin wurde untersucht, ob noch anderen Metalloxyden gegenüber der Wasserstoff durch Stickstoff unwirk-

sam gemacht werden könnte. Bei Bleioxyd indessen, bei Antimonoxyd und Manganoxyduloxyd verschwand der Wasserstoff vollständig. Beim Oxyde des Zinns, welches Metall nach den Erfahrungen von Despretz ¹⁾ sich dem Wasserdampfe gegenüber wie Eisen verhält, blieb, als beim Erhitzen die Glasröhre mit einem weiten Cylinder von Drahtnetz umgeben war, in drei Versuchen ein Rest von 4,3 und $3\frac{1}{2}$ Proc. an Wasserstoff. Das Oxyd war in eine gelbbraune Masse verwandelt, wohl Oxyduloxyd, metallisches Zinn war nicht zu bemerken. Als die Glasröhre in einem neuen Versuche durch Entfernung des umgebenden Drahtnetzes von der Spirituslampe etwas stärker erhitzt wurde, verschwand aller Wasserstoff und es zeigten sich nachher Kügelchen von metallischem Zinn.

In einer abweichenden Weise wurde noch die Abschwächung der reducirenden Kraft des Wasserstoffs durch Vermischung mit anderen Gasen nachgewiesen.

Früher mitgetheilte Erfahrungen hatten ergeben, daß bei der Hitze einer Spirituslampe Wasserstoff durch Kupferoxyd sowohl in einer abgeschlossenen Glasröhre als auch aus einer Atmosphäre von Stickstoff ohne deutlich erkennbaren Rest fortgenommen wird. Es wurde nun untersucht, ob nicht die Temperatur für den Beginn der Reduction des Kupferoxyds durch Wasserstoff geändert würde, wenn fremde Gase beigemengt wären.

Nach mehreren besonders angestellten Versuchen wird von Kupferoxydul freies Kupferoxyd bei einer Temperatur von ungefähr 200 von Wasserstoff reducirt, ist Kupferoxydul zugegen, so tritt die Reduction früher ein.

Nachdem dieses Resultat gewonnen, wurde Kupferoxyd mit einem Gemenge von Wasserstoff (ungefähr $\frac{2}{3}$) und Sauerstoff ($\frac{1}{3}$) in einer Glasröhre erhitzt. Die Glasröhre war wie in den früheren gebogen und von einer Seite zugeschmolzen. Der offene Schenkel tauchte in Wasser und der geschlossene lag in einem Sandbade, dessen Temperatur durch ein in dem Sande stehendes Thermometer beobachtet wurde.

1) *Ann. ch. phys.* 43, 222.

Die beginnende Einwirkung gab sich durch das Steigen des Wassers zu erkennen. Es wurde nun längere Zeit bis 200° und 210° erhitzt ohne daß eine Wirkung zu erkennen war, bei 220° fing das Wasser an langsam zu steigen.

Bei einem folgenden Versuche wurden dem Wasserstoffgase Luft zugesetzt, die Temperatur wurde längere Zeit bei ungefähr 225° erhalten, ohne irgend einen Erfolg, und erst über 290° fing das Wasser an zu steigen.

Da bei den anzuwendenden Temperaturen eine den Wasserstand ebenfalls verändernde Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff vermuthet werden konnte, so wurde in einem dritten Versuche noch Stickstoff allein dem Wasserstoff beigemischt, und jetzt war selbst bei 300° eine Einwirkung nicht zu erkennen, und erst bei dunkler Rothglühhitze nahm das Volumen des abgesperrten Gasgemenges ab und das Kupferoxyd wurde reducirt.

Der Einfluß der beigemischten Gase auf den Wasserstoff war somit auch dem Kupferoxyd gegenüber mit Sicherheit nachgewiesen.

Die Temperatur, bei welcher die Einwirkung von Sauerstoff auf metallisches Kupfer beginnt, war nicht leicht festzustellen, da die Einwirkung bei allmähligem Erwärmen nur schwach anfängt, es zeigte sich jedoch, daß bei 270° eine Oxydation stattgefunden hatte. Nach der Mittheilung von W. Ch. Hendry ¹⁾, mit der ein besonders angestellter Versuch ziemlich genau übereinstimmte, vereinigen sich Wasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart von aus Oxyd reducirtem Kupfer bei 864°. Ob der Sauerstoff an der Oxydation durch Wasserstoff gehindert würde, ließ sich somit nicht erkennen.

In ähnlicher Weise zeigten zwei in demselben Sandbade befindliche Glasröhren, von denen die eine Zinkspäne und Sauerstoff, die andere Zinkspäne, Sauerstoff und Wasserstoff enthielt, fast bei derselben Temperatur eine Einwirkung, so daß eine Behinderung des Sauerstoffs durch Wasserstoff nicht constatirt werden konnte.

1) Gmelin, Handbuch d. Chem. 5. Aufl. I. Bd, S. 510.

Es wurde ferner untersucht, ob nicht einzelne der bei gewöhnlicher Temperatur am wenigsten lebhaft eintretenden Oxydationen durch grössere Mengen von Stickstoff gehemmt würden, aber sowohl Manganoxydul als auch metallisches Eisen nahmen aus einem abgeschlossenen Volumen von Luft allen Sauerstoff fort, dem Sauerstoff andere Gase beizumengen, die selbst bei gewöhnlicher Temperatur oxydationsfähig sind, wie diejenigen, wenigstens zum Theil, durch welche das Leuchten des Phosphors gehindert wird, und das Verhalten solcher Gemenge zu prüfen, gehörte nicht in den Bereich dieser Untersuchungen. Somit konnte für Sauerstoff eine Abweichung in seinen Eigenschaften durch Beimengung solcher Gase, die unter den gegebenen Verhältnissen als indifferent gelten, nicht nachgewiesen werden.

Fasst man zusammen, was sich aus sämmtlichen über den vorliegenden Gegenstand angestellten Versuchen mit Bestimmtheit ergibt, so kommt man zu folgenden Resultaten:

1. Die chemische Anziehungskraft des Wasserstoffs zum Sauerstoff mancher Metalloxyde kann durch Beimengung fremder Gase bei einer bestimmten Temperatur aufgehoben werden.

2. Das Reductionsvermögen des Kohlenoxydgases wird in gleicher Weise durch Stickstoff dem Eisenglanz gegenüber gehindert.

3. Die Verdünnung des Wasserstoffgases allein kann seine chemische Verwandtschaft unwirksam machen.

Sucht man nun das Verhalten des reinen und des mit fremden Gasen vermischten Wasserstoffs an bekannte Erscheinungen anzuknüpfen, so findet man eine gewisse Aehnlichkeit in dem Verhalten der concentrirten und mit Wasser verdünnten Säuren in Betreff ihres Auflösungsvermögens für Oxyde und Salze.

**X. Neue Art der Darstellung von gelbem, weichem Schwefel und Eigenschaften desselben;
von W. Müller.**

Die früher mitgetheilte Methode der Darstellung von gelbem weichem Schwefel ¹⁾ ergab stets nur eine geringe Ausbente, der größte Theil des Schwefeldampfs trat unverdichtet in die Luft. Es wurde deshalb eine neue Darstellungsweise dadurch versucht, daß ein Gas mit den Schwefeldämpfen beladen wurde, welches von Wasser in großer Menge absorbirt wird. Das angewandte Gas war Chlorwasserstoffgas, welches über den in einer Kugelhöhre zum Sieden erhitzten Schwefel und dann in Wasser geleitet wurde. Der Erfolg entsprach durchaus der gehegten Erwartung. Man erhält auf diese Weise leicht eine größere Menge des weichen Schwefels, die sich unmittelbar vor der Glasröhre ansetzt.

An dem so gewonnenen Schwefel wurden von Neuem die Eigenschaften untersucht.

Zunächst ergab sich, daß dieser Schwefel stets Wasser und Chlorwasserstoff enthielt, die weder durch Pressen noch durch Behandeln unter der Luftpumpe entfernt werden konnten. Da der Procentgehalt an diesen Körpern jedoch nach verschiedenen Bestimmungen durchaus verschieden gefunden wurde, so liegt es nahe anzunehmen, daß dieselben nur mechanisch von dem verdichteten Schwefel eingeschlossen sind.

Das specifische Gewicht zeigte sich in zwei Versuchen noch etwas geringer als es früher gefunden war, nämlich = 1,82. Dabei wurde jedesmal das Gewicht des Schwefels in der Luft nach vorhergegangenen Schmelzen ermittelt, damit der störende Einfluß von vorhandenem Wasser und Chlorwasserstoff vermindern würde.

1) Pogg. Ann. Bd. CXXVII, S. 404.

Ein im Schraubstock zwischen Zinkplatten zu einer dünnen Platte ausgepresstes Stück des Schwefels wurde in Schwefelkohlenstoff gegeben. Ein kleiner Theil hatte sich nach einiger Zeit aufgelöst, der größte Theil aber war selbst durch mehrtägiges Behandeln mit Schwefelkohlenstoff nicht zu lösen. Als eine zweite Platte in zwei Theile getheilt wurde und die eine Hälfte in Schwefelkohlenstoff, die andere an die Luft gelegt wurde, zeigte sich, daß nach derselben Zeit die letztere vollständig erhärtet und spröde war, die erstere sich noch etwas biegen ließ. Vermuthlich war im ersteren Falle gebildeter α Schwefel durch den Schwefelkohlenstoff entfernt.

Beim Liegen an der Luft war der Schwefel stets einige Stunden nach der Darstellung fest und spröde geworden, durch Pressen im Schraubstock war seine weiche Beschaffenheit nicht merklich geändert.

In seinem ganzen Verhalten ist somit der gelbe weiche Schwefel dem braunen amorphen sehr ähnlich. Die Annahme liegt nahe, den gelben weichen Schwefel für den eigentlichen γ Schwefel zu halten, namentlich da man denselben, wie schon früher angegeben, nur dann rein erhält, wenn man die Dämpfe des siedenden Schwefels durch Wasser abkühlt, nicht die des schmelzenden. Der braune amorphe Schwefel ist dann vielleicht ein Gemenge von diesem und von β Schwefel und hat von letzterem die dunklere Farbe und das größere specifische Gewicht.

Die Schwefelblumen bestehen zum Theil aus dem gelben weichen Schwefel, denn man erhält denselben auch als eine dünne biegsame Haut, wenn man die Dämpfe von siedendem Schwefel eine kurze Zeit durch eine kalte Glasröhre leitet. Die Schwefelblumen enthalten aber außerdem noch anderen Schwefel, wenigstens macht der aus dem schmelzenden Schwefel entwickelte und nachher verdichtete Dampf einen Bestandtheil derselben aus. Daß der letztere Dampf aber sich zu einem ganz anderen Schwefel verdichtet als der beim völligen Sieden frei werdende, geht schon aus

der früher mitgetheilten Erfahrung hervor, daß der durch Abkühlung erhaltene weiche Schwefel mit sprödem vermischt ist, wenn man nicht verhindert, daß der beim Schmelzen sich bildende Dampf mit in das Kühlwasser geleitet wird.

XI. Noch einiges über den Ursprung des Wortes Theodolith oder Theodolit.

Zur Ergänzung der im vorigen Hefte S. 192 mitgetheilten Versionen über den Ursprung des Wortes *Theodolith* bin ich in den Stand gesetzt, hier noch ein Paar hinzuzufügen.

Die erste derselben, auf welche mich Hr. Prof. Du Bois-Reymond aufmerksam machte, ist entnommen aus einer Notiz des Hrn. Prof. A. de Morgan in d. *Philosoph. Magazine* von 1846 (*Ser. III, Vol. XXVIII, p. 287*). In dieser heißt es unter Andern, wie folgt:

Das Wort (*Theodolite*) ist ausschließlich englisch, und seiner wird erst in verhältnißmäßig neueren Zeiten von Ausländern erwähnt. Die *Encyclopédie méthodique* (1789) giebt zwar das Wort, aber ohne Hinweisung auf seinen Ursprung. Savérien's *Dictionnaire* (1753) sagt jedoch, daß der *Theodotile* (so schreibt er) ein bei den Engländern gebräuchliches Instrument sey, welches sehr dem *Graphomètre* ähnele.

Ich finde, fährt Prof. de Morgan fort, daß der Gebrauch des Worts zurück geht bis zur »*Geometrical practise named Pantometria*« begonnen von Leonard Digges und beendet von seinem Sohn Thomas Digges (London, 1571, 4^o, Neue Auflage 1591). Allein, wie es scheint, ist das Wort schon damals nicht neu gewesen. Kapitel 27 handelt von »*the composition of the instrument called Theodelitus*« und aus verschiedenen Aeußerungen geht hervor, daß das Wort hier ein Adjectiv oder ein Particip ist. Dieser »*circle called Theodelitus*« oder diese »*Planisphere called Theodelitus*«

ist nichts als ein getheilter Kreis mit einem drehbaren Durchmesser, versehen mit Dioptern, und horizontal gestellt. Vertical gehalten, würde er das Astrolabium jener Zeit gewesen seyn und nichts anderes.

Ein Lineal mit Absehen, auf einem getheilten Kreise drehbar, war ein Bestandtheil verschiedener astronomischer Instrumente, die vom Orient in Europa eingeführt wurden, und ward mit dem arabischen Namen *Alhidada* belegt. Das Wort *Alidade* oder *Alhidada* (denn beides wird geschrieben) ist in Frankreich vollständig eingebürgert. Es wurde auch von englischen Schriftstellern des sechszehnten Jahrhunderts gebraucht, und unter Anderen von Digges selbst. Da der ursprüngliche *Theodolite* nichts anderes war als ein getheilter Kreis mit einer *Alidade*, so dürfte wohl ein Zusammenhang zwischen beiden Worten zu vermuthen seyn. Allein die Worte sind so verschieden, daß ich niemals bei dem einen an das andere gedacht haben würde, wenn ich nicht zufällig bei einem Zeitgenossen des Digges eine intermediäre Bildung gefunden hätte, welche die beiden Worte näher zusammenbringt. William Bourne in seinem 1578 erschienenen »*Treasure for Travellers*« gebraucht das Wort Theodelit nicht, sondern nennt das Instrument: »*horizontall or flatte sphere.*« Das Wort *Alhidada* schreibt er anfangs *alydeday*, verwandelt es aber bald und für stetig in *athelida* und dies ist der einzige technische Ausdruck in seiner Beschreibung dessen, was Digges Theodelit nennt. Hieraus kann ich nicht anders als schließen, daß »*the theodelited circle*« von Digges und »*the athelidated circle*« von Bourne, womit sicher dieselben Dinge bezeichnet werden, nur verschiedene Corruptionen des arabischen Wortes sind, dessen erste europäische Form *alhidada* ist.

Schließlich will ich hier noch eine Version geben, die mir vom Hrn. Prof. Du Bois-Reymond mitgetheilt worden ist. Derselbe schreibt mir:

Die Herleitung des Wortes Theodolit, von der ich mit Ihnen sprach, ist diese:

θεωόμεν (την) ὁδὸν ὅλην (τῶν ἀστέρων),

Ich sehe den ganzen Weg der Gestirne:

was der Theodolit, im Gegensatz zum bloßen Höhen- oder Azimuthalkreise, möglich macht. Freilich müßte es eigentlich heißen *την ὅλην ὁδόν*; auch würde der Name besser auf das Aequatoréal passen.

XII. *Der Äërolithenfall vom 30. Januar d. J.*

Aus zahlreichen Zeitungsnachrichten ist bekannt, daß am 30. Jan. gegen 7^h Abends in Schlesien, Brandenburg, Pommern, West- und Ostpreußen, Posen und Polen eine außerordentlich glänzende Feuerkugel gesehen wurde, welche zu Dabrowa bei Milosna, drei Meilen östlich von Warschau, sowie zu Gostkow und Sielce im Kreise Pultusk, 10 Meilen nordöstlich von Warschau, eine große Anzahl von Steinen herabsandte, in Sielce einen förmlichen Steinregen. Genauere Nachrichten über die Beschaffenheit der Steine fehlen noch; indess wird angegeben, daß sie zum Theil bis 10 Pfund wogen und mit einer glasigen Kruste überzogen waren.

Als südlichste Gränze der Sichtbarkeit des Phänomens giebt Prof. G. v. Boguslawski den Ort Nicolai in Schlesien an (als westlichste: Wernigerode am Harz). Indess ist es noch südlicher gesehen worden, wie aus folgender Notiz erhellt, die mir Hr. Eberhard Fugger, Prof. am nieder-österreich. Landesrealgymnasium zu Stockerau, unter d. 7. Febr. zusandte:

»Am 30. Januar d. J. wurde hier ein prächtiges Meteor beobachtet. Zehn Minuten vor 7 Uhr Abends zeigte sich eine blaue flammende Kugel, welche aus dem Monde zu kommen schien; sie bewegte sich vom Monde weg gegen Südost und wurde während der Bewegung immer größer und helleuchtender, ein blauer Lichtschein verbreitete sich über die Umgebung. Allmählig verschwand die Kugel hinter

den Bergen am rechten Donauufer, nachdem dieselbe wieder kleiner geworden war, und nach ihrem gänzlichen Verschwinden vernahm man ein kurzes, donnerähnliches Krachen. Das Meteor schien, während es sich am größten zeigte, nicht viel höher als etwa doppelte Kirchthurmshöhe über dem Erdboden zu schweben. Die Erscheinung dauerte im ganzen fünfzehn Secunden. Dieselbe Erscheinung soll auch in Brünn und an andern Orten beobachtet worden seyn. Ein ähnliches Meteor wurde auch am 21. Januar d. J. Abends 7 Uhr 40 Minuten in Stockerau gesehen.*

Auch zu Baden-Baden soll ebenfalls am 30. Januar, aber erst um 11 Uhr Abends, ein kinderkopfgrößer Meteorstein herabgefallen seyn, von dem der Danziger Astronom Kayser angeblich einige Bruchstücke zugesandt erhalten hat.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXXXIII.

I. Ueber die geringste elektromotorische Kraft, durch welche ein galvanischer Lichtbogen hervor- gebracht werden kann; von E. Edlund.

(Vorgetragen in der K. Schwedischen Akademie der Wissenschaften, den 11. December 1867.)

1. **W**enn man die Leitung zwischen den Polen einer starken galvanischen Batterie abbricht und sich dabei ein Lichtbogen an der Abbruchsstelle bildet, so wird, wie bekannt, die Stromstärke bedeutend geringer als wenn die Leitung ununterbrochen ist und kein Lichtbogen existirt. Man hat bis jetzt angenommen, daß die starke Verminderung der Stromstärke, welche hierbei stattfindet, daher komme, daß der Lichtbogen einen großen Widerstand gegen die Fortpflanzung des Stromes verursache. Man hat gefunden, daß dieser Widerstand mit der Länge des Bogens wächst. In einer vorhergehenden Arbeit¹⁾ habe ich auf experimentellem Wege bewiesen, daß wenn man in die Leitung einen gewöhnlichen Widerstand einfügt, der dieselbe Verminderung der Stromstärke verursacht als der Lichtbogen allein, es sich zeigt, daß dieser Widerstand aus

1) Pogg. Ann. Bd. 131, S. 586. — In dieser Abhandlung sind folgende Fehler zu berichtigen:

S. 586 Z. 8 v. u. lies: Untersuchungen statt: Wirkungen

S. 588 letzte Zeile lies: T 24 statt: T 34

S. 590 Z. 17 v. o. lies: des statt: seines

S. 597 Z. 13 v. o. lies: 12,285 statt: 15,285

S. 604 erste Zeile lies: 1155 statt: 1150

S. 604 Z. 10 v. u. lies: 20000 statt: 2000

S. 606 Z. 10 v. o. lies: do. 4 do. statt: do. do.

S. 606 Z. 11 v. o. lies: do. 2 do. statt: do. do.

zwei Theilen besteht, von welchen der eine ganz unabhängig von der Länge des Lichtbogens und in seiner Gröfse unveränderlich ist, so lange die Stromstärke dieselbe bleibt. Der andere Theil des Widerstandes wächst proportional mit der Länge des Lichtbogens, vorausgesetzt, dafs man, wenn man die Länge des Bogens wachsen läfst, so viel von dem Leitungs-Widerstande fortnimmt, dafs die Stromstärke dadurch nicht vermindert wird. Nennt man also den ersten Theil des in Frage stehenden Widerstandes a , und den andern Theil, einem Lichtbogen von der Einheitslänge entsprechend, b , so ist der auf diese Weise gemessene Widerstand des Lichtbogens, wenn dessen Länge n Längen-Einheiten beträgt, gleich mit $a + nb$. Aus dem experimentellen Theile der genannten Untersuchung geht hervor, dafs a umgekehrt proportional der Stromstärke ist. Es ist also leicht, die Gröfse von a für eine gewisse Stromstärke zu berechnen, sobald ihr Werth für eine andere bekannt ist. Der Widerstand b nimmt ebenfalls an Gröfse zu, wenn die Stromstärke abnimmt, obgleich das Gesetz für dieses Zunehmen durch die angestellten Versuche nicht heraus gefunden werden konnte, weil b für die angenommene Längen-Einheit seiner Gröfse nach so gering im Vergleich mit a war, dafs keine genauere Messungen in dieser Hinsicht angestellt werden konnten.

Wenn man also die Länge des Lichtbogens wachsen läfst, ohne dafs man dabei durch Verminderung des übrigen Leitungs-Widerstandes die Stromstärke constant hält, so wird die Stromstärke aus zwei Gründen vermindert: erstens wächst die Quantität $a + nb$ dadurch, dafs n vergrößert wird, auch wenn a und b unveränderlich wären, und zweitens nehmen a und b an Gröfse zu, wenn die Stromstärke vermindert wird.

Schon der Umstand, dafs a unabhängig von der Länge des Lichtbogens ist, macht dessen Widerstands-Natur verdächtig. Man würde nämlich auf diese Art einen galvanischen Leitungs-Widerstand gefunden haben, welcher, von andern Leitungs-Widerständen verschieden, unabhängig von

der Leitungs-Länge wäre. Wie ich in der genannten Arbeit gezeigt habe, kann man auch mit Hilfe der Grundsätze der mechanischen Wärme-Theorie an den Tag legen, daß die dem a entsprechende Verminderung der Stromstärke *nicht* durch einen Widerstand verursacht wird, sondern von einer elektromotorischen Kraft, die in entgegengesetzter Richtung gegen den Hauptstrom einen Strom sendet. Berechnet man nun die Gröfse der elektromotorischen Kraft, welche eine eben so grofse Verminderung der Stromstärke hervor zu bringen vermag, als der gegen die Stromstärke umgekehrt proportionale Widerstand a , so findet man, daß diese elektromotorische Kraft (D) unabhängig von der Stromstärke ist. Aber diese Schlufsfolge, daß D unabhängig von der Stromstärke, oder mit andern Worten, daß a umgekehrt proportional gegen dieselbe ist, gründet sich auf Versuche, die mit starken Strömen angestellt wurden. Es waren nämlich practische Schwierigkeiten dabei, den Lichtbogen während einer längeren Zeit constant zu halten, wenn die Stromstärke schwach war. Deshalb könnte es leicht möglich seyn, daß D nur bis zu einer gewissen Gränze der Stromstärke constant wäre, aber dagegen mit der Stromstärke variirte, sobald man unter diese Gränze käme. Dieses schien mir sogar nicht unwahrscheinlich zu seyn, besonders da das Verhalten anderer gleichartiger Phänomene ein solches ist, z. B. das der galvanischen Polarisationskraft, welche, wie bekannt, so lange mit der Stromstärke wächst, bis diese eine gewisse Gränze erreicht, worauf diese Kraft constant wird. Ich beschlofs deshalb einige neue Beobachtungen anzustellen.

2. Da die Methode, welche in meiner früheren Arbeit angewandt wurde, um D zu bestimmen, aus den angeführten Gründen nicht anwendbar ist, wenn die Stromstärke schwach wird, so mußte bei diesen Versuchen ein anderes Verfahren benutzt werden. Wenn D wirklich constant und von der Stromstärke unabhängig ist, so ist es unmöglich einen Lichtbogen zu erhalten, wenn man die elektromotorische Kraft (E) der Säule so viel verringert, daß E gleich grofs mit D

wird. Die Summe der elektromotorischen Kräfte der ganzen Kette ist dann gleich Null und deshalb muß der Strom aufhören. Aber schon ehe E bei der Verringerung diese Gränzen erreicht, muß die Unmöglichkeit einen Lichtbogen zu bilden, eintreten, weil zu dessen Bildung eine gewisse Stromstärke erforderlich ist, deren GröÙe theilweise auf äußern Verhältnissen, als die Form der Polflächen, die Länge des Bogens usw. beruht. Wenn es sich nun zeigen sollte, daß ein Lichtbogen hervorgebracht werden kann, wenn E eben so groß oder geringer als derjenige Werth von D ist, der bei Versuchen mit stärkeren Strömen erhalten wird, so muß dieses als ein sicherer Beweis angesehen werden, daß D bei schwächeren Strömen abhängig von deren GröÙe ist.

Der galvanische Lichtbogen wird dadurch charakterisirt, daß von dem Strome materielle Partikel von der einen Polfläche zu der andern hinüber geführt werden, und daß die galvanische Leitung größtentheils durch diese Partikel bedingt wird. Es ist oft schwer, durch die äußere Beschaffenheit des Licht-Phänomens mit voller Sicherheit bestimmen zu können, inwiefern ein wirklicher Lichtbogen existire oder nicht. Bei wirklichem, wenn auch unvollkommenem Contact zwischen den Polflächen kann das Glühen und die Verbrennung, welche ersterem meistens folgt, wenn der Versuch in atmosphärischer Luft angestellt wird, so lebhaft werden, daß das Phänomen dasselbe Aussehen bekommt, als ob ein wirklicher Lichtbogen da wäre. Es ist daher leicht einen Irrthum in dieser Hinsicht zu begehen, wenn man bei der Beurtheilung nur das äußere Aussehen zu Hülfe nimmt. Um dergleichen Irrthümer zu vermeiden, wurde eine Wippe mit einer Nebenleitung in den einen der Leitungs-Drähte gesetzt, die von der Säule kamen und den Strom zu der Stelle leiteten, wo der Lichtbogen gebildet werden sollte. Bei einigen Versuchen befand sich in der Nebenleitung eine Tangentenbussole und bei den übrigen eine Sinusbussole. In der einen Lage der Wippe war die Hauptleitung geschlossen und die Nebenleitung offen; in der andern war das Ver-

hältniss umgekehrt, und der Strom konnte dann im letzteren Falle durch die Nebenleitung, die Abbruchsstelle in der Hauptleitung umgehen. Wenn das Licht-Phänomen zwischen den Polflächen so lebhaft war, dafs es einem wirklichen Lichtbogen glich, so wurde die Wippe aus der ersten Lage in die andere geworfen. Während des Umwerfens der Wippe war die Leitung so lange ganz unterbrochen, dafs der Lichtbogen Zeit hatte zu erlöschen. Waren die Polflächen im Contact, so machte die Magnetnadel nach dem Umwerfen einen Ausschlag, und mitunter begannen die Polspitzen von neuem zu glühen; war das Licht-Phänomen hingegen durch einen wirklichen Lichtbogen verursacht, so blieb die Magnetnadel in Ruhe. Dieser Methode, um zu untersuchen, ob ein wirklicher Lichtbogen existirte oder nicht, bedurfte es natürlicherweise nur dann, wenn die Stromstärke schwach und der Lichtbogen so kurz war, dafs man direct nicht deutlich sehen konnte, ob die Polspitzen unzertrennt von einander waren.

Die Versuche wurden auf folgende Weise angestellt: Nachdem die elektromotorische Kraft der Säule und der Widerstand, wenn die Polspitzen zusammen geschoben waren, auf die gewöhnliche Art bestimmt waren, wurde die elektromotorische Kraft D im Lichtbogen nach denselben Regeln gemessen, wie in meiner frühern Arbeit angegeben ist. Die Polspitzen waren zu diesem Zwecke in einen Polhalter gesteckt, welcher in die Foucault'sche Laterne gestellt wurde, und die Länge des Lichtbogens wurde durch Messung des auf die Wand-Skale projecirten Bildes desselben bestimmt. Darauf wurde der Polhalter aus der Laterne genommen, und an den Tisch fest geschraubt, worauf die elektromotorische Kraft der Säule durch die Fortnahme einer gröfsern oder kleinern Anzahl Elemente successive vermindert wurde. Bei jeder Verminderung der elektromotorischen Kraft wurde versucht, ob ein Lichtbogen gebildet werden konnte, und damit wurde fortgefahren, bis die Gränze erreicht war. Als Rheostat wurde der früher angewandte parallelepipedische Holzkasten benutzt, welcher theilweise

mit einer Auflösung von Kupfervitriol gefüllt war.¹⁾ Bei allen folgenden Versuchen war die Verbindungslinie zwischen den Polspitzen horizontal; bei denen in meinem Aufsatze angeführten dagegen vertical.

3. Serie 1.

Versuch 1. Die Säule bestand aus 66 Elementen von Bunsen's Construction. Zu Polspitzen wurde Kohle von harter Beschaffenheit angewandt. Wenn die Polspitzen in Contact waren und ein Zoll des Rheostats in die Leitung eingesetzt war, blieb die Tangentenbussole im Mittel auf $56^{\circ}26'$ stehen, und wenn 10 Zoll eingesetzt waren, auf $38^{\circ}30'$. Hieraus kann man berechnen, daß der ganze Widerstand (M) außer dem Rheostat $= 9,067$, und der Säule elektromotorische Kraft (E) $= 15,171$, wobei die elektromotorische Kraft zur Einheit genommen ist, welche einen Ausschlag von 45 Graden an der Tangentenbussole giebt, wenn der Widerstand 1 ist.

Wenn ein Lichtbogen von drei Scalentheilen Länge gebildet war, und ein Zoll des Rheostats eingesetzt, war der Ausschlag der Tangentenbussole $= 37^{\circ}30'$, und wenn 11 Zoll des Rheostats eingefügt waren, gab sie denselben Ausschlag. Bei derselben Stromstärke erhielt man:

den Widerstand im Bogen von 2 Scalentheilen $= 8,9$
do. do. 1 do. $= 7,7$.

Hieraus erhielt man $a = 6,6$ und $b = 1,15$. Darauf wurde die elektromotorische Kraft der Säule und der Widerstand in der Leitung, ohne den Rheostat, von neuem untersucht, und es ward gefunden: $M = 8,527$ und $E = 15,730$. Während dieses Versuches war also im Mittel $M = 8,797$ und $E = 15,451$.

Auf diese Weise wird $D = \frac{6,6}{19,797} = 0,3334$. $E = 5,15$.

Versuch 2. 30 Elemente. Mit diesen erhielt man einen deutlichen Lichtbogen. M war bei diesem Versuche $= 3,41$ und $E = 7,20$.

1) An allen folgenden Versuchen nahm Hr. Magister Lemström aus Helsingfors Theil.

Versuch 3. 25 Elemente. Diese gaben mitunter einen deutlichen Lichtbogen. $M = 2,96$ und $E = 6,00$.

Versuch 4. 20 Elemente. Mit diesen Elementen glückte es nicht, irgend einen Lichtbogen hervor zu bringen, obgleich die Kohlenspitzen zwischendurch in lebhaftes Glühen geriethen, welches dem Aeußern nach einem solchen glich. $M = 2,58$ und $E = 4,60$.

Serie 2.

Die Polspitzen waren von Messing, welches ungefähr 37 Proc. Zink enthielt.

Versuch 5. Die Säule bestand aus 66 Elementen. $M = 9,25$ und $E = 17,26$.

Als ein Zoll des Rheostats in die Leitung eingesetzt war, und die Länge des Lichtbogens 3 Scalentheile betrug, stand die Tangentenbussole auf 52° . Bei dieser Stromstärke wurde gefunden:

Die Länge des Bogens 3 Scalentheile; dessen

Widerstand = 2,8.

Die Länge des Bogens 2 Scalentheile; dessen

Widerstand = 2,6.

Hiernach erhält man: $a = 2,2$ und $b = 0,2$.

Darauf wurde der Widerstand und die elektromotorische Kraft wieder bestimmt, die sich erwiesen als: $M = 10,71$ und $E = 18,57$.

Im Mittel waren also bei diesem Versuche: $M = 9,98$ und $E = 17,92$.

Hier wird berechnet: $D = \frac{2,2}{13,78} \cdot E = 0,1597 \cdot E = 2,86$.

Versuch 6. 20 Elemente. Mit diesen erhielt man einen deutlichen Lichtbogen. $M = 1,56$ und $E = 3,65$.

Versuch 7. 15 Elemente. Mit dieser elektromotorischen Kraft konnte noch ein deutlicher Lichtbogen hervorgebracht werden. Bei diesem Versuche war $M = 0,84$ und $E = 2,65$.

Versuch 8. Bei diesem Versuche wurden nur 10 Elemente angewandt, aber mit diesen konnte kein Bogen zu Stande kommen. Der Widerstand und die elektromotori-

sche Kraft wurden gemessen und erwiesen sich als: $M = 0,32$ und $E = 1,60$.

Serie 3.

Zu Polspitzen wurde in dieser Serie Kohle genommen, welche aus einer zerschlagenen Säule-Kohle gesägt war. Sie schien weicher zu seyn als die Kohle, welche in der Serie 1 benutzt war.

Versuch 9. Die Säule bestand aus 66 Elementen. Beim Messen erwies sich $M = 7,56$ und $E = 13,48$.

Als 2 Zoll des Rheostats in die Leitung eingefügt waren, und ein Lichtbogen von 4 Scalentheilen gebildet war, zeigte die Tangentenbussole einen Ausschlag von 34° . Bei derselben Stromstärke erwies sich:

die Länge des Bogens = 4 Scalentheile; dessen

Widerstand = 11,0.

die Länge des Bogens = 4 Scalentheile; dessen

Widerstand = 9,5.

Hierdurch erhält man: $a = 8,0$ und $b = 0,75$.

Dann wurde die elektromotorische Kraft und der Widerstand von neuem gemessen; die erstere, E war = 15,34 und der letztere, $M = 8,51$. Im Mittel war also bei diesem Versuch $M = 8,04$ und $E = 14,41$. Hiernach kann man berechnen: $D = \frac{8}{21,04} \cdot E = 0,380 \cdot E = 5,48$.

Versuch 10. Von der Säule wurden 25 Elemente angewandt, welche einen deutlichen Lichtbogen gaben. M erwies sich gleich 2,55, und $E = 5,49$.

Versuch 11. Die Säule bestand aus 20 Elementen, aber mit diesen konnte kein Lichtbogen hervorgebracht werden. M wurde gemessen und erwies sich als = 1,99 und $E = 4,23$.

Serie 4.

Zu Polspitzen wurden Kupferdrähte angewandt.

Versuch 12. Die Säule bestand aus 66 Elementen. Deren elektromotorische Kraft erwies sich als = 16,35 und der Leitungs-Widerstand $M = 8,45$.

Als 2 Zoll des Rheostats in die Leitung gefügt waren, und die Länge des Lichtbogens 4 Scalentheile betrug, war der Ausschlag der Tangentenbussole $46^{\circ} 30'$. Bei derselben Stromstärke erwies sich:

die Länge des Bogens 4 Scalentheile; dessen
Widerstand = 4,9.
die Länge des Bogens 2 Scalentheile; dessen
Widerstand = 4,6.

Hieraus ergibt sich $a = 4,3$ und $b = 0,15$.

Darauf wurde die elektromotorische Kraft und der Widerstand gemessen. Dabei erhielt man $M = 9,84$ und $E = 17,83$. Im Mittel war also bei diesem Versuche $M = 9,14$ und $E = 17,09$.

Hiernach findet man, daß $D = \frac{4,3}{16,04} \cdot E = 0,268 \cdot E = 4,58$.

Versuch 13. Die Säule bestand aus 20 Elementen, mit denen man einen deutlichen Lichtbogen erhielt. M war hier $= 1,56$ und $E = 4,65$.

Versuch 14. Mit den 15 Elementen, woraus die Säule bestand, konnte kein Lichtbogen hervorgebracht werden. M wurde gemessen zu 1,30 und $E = 2,98$.

Versuch 15. Dieser Versuch wurde einige Tage später als der vorhergehende, mit 20 Elementen, angestellt, und dabei ein deutlicher Lichtbogen gebildet. Beim Messen erwies sich $E =$ nur 3,51 und $M = 1,23$.

Versuch 16. Dieser folgte unmittelbar dem vorigen. Die Säule bestand aus 15 Elementen, aber mit diesen konnte kein Lichtbogen hervorgebracht werden. M war 0,86 und $E = 2,55$.

Serie 5.

Zu Polspitzen wurde Silber angewandt, welches angeblich 10 Proc. Kupfer enthält.

Versuch 17. Zur Säule wurden dieselben 66 Elemente wie früher angewandt. Beim Messen war $M = 8,02$ und $E = 12,75$.

Als 2 Zoll des Rheostats in die Leitung gesetzt waren

und die Länge des Lichtbogens 3 Scalentheile betrug, stand die Tangentenbussole auf 43° . Bei derselben Stromstärke erwies sich:

die Länge des Bogens 3 Scalentheile; dessen

Widerstand = 4,4.

die Länge des Bogens 1 Scalentheil; dessen Wi-

derstand = 3,3.

Hiernach wird berechnet $= a = 2,75$ und $b = 0,55$.

Darauf wurde der Leitungs-Widerstand und die elektromotorische Kraft wieder bestimmt, wobei man erhielt $M = 8,67$ und $E = 14,03$. Im Mittel bekam man also bei diesem Versuche folgende Werthe: $M = 8,34$ und $E = 13,39$.

Hiernach findet man: $D = \frac{2,75}{14,74} \cdot E = 0,1865 \cdot E = 2,50$.

Versuch 18. Zur Säule wurden 15 Elemente angewandt, welche einen Lichtbogen gaben, wenn die Polspitzen zweckmäfsig geformt waren. Dabei war $M = 0,92$ und $E = 2,64$.

Versuch 19. Bei diesem Versuche wurden nur 12 Elemente angewandt. Mit diesen glückte es dann und wann einen Lichtbogen zu erhalten, besonders wenn die Pole die Form besaßen, die sie vorher durch die Einwirkung eines stärkeren Stromes erhalten hatten. Die Messungen erwiesen $M = 0,72$ und $E = 1,89$.

4. Wie sich aus dem Vorhergehenden zeigt, haben M und E bei einem und demselben Versuche nicht unbedeutend variirt. Es ist deshalb nicht möglich gewesen, den Werth von D mit der Genauigkeit, wie es wünschenswerth seyn konnte, zu bestimmen. Inzwischen dürfen diese Werthe nicht allzu fehlerhaft angesehen werden, theils weil der Leitungs-Widerstand und die elektromotorische Kraft der Säule sowohl *vor* als *nach* den Versuchen, die zu Bestimmung von D ausgeführt wurden, bestimmt wurden, weshalb ihr Mittel als gültig für die Zeit angenommen werden kann, in der die letztgenannten Observationen gemacht wurden; theils auch, weil M und E , mit Ausnahme des Verhältnisses in der Serie 1. beide gleichzeitig wachsen, in Folge dessen ihre Variationen bei Bestimmung von D theilweise einander

aufheben. Beim Aufsuchen des geringsten Werthes von E , mit dem ein Lichtbogen hervorgebracht werden konnte, wurde immer eine gröfsere Anzahl Observationen gemacht. Obgleich es bei mehreren nach einanderfolgenden Versuchen nicht glücken wollte, einen Lichtbogen zu bilden, geschah es doch zuweilen, dafs es sich bei fortgesetztem Bemühen thun liefs. Oft war das Licht-Phänomen so lebhaft, dafs man dem Aussehen nach glauben mufste, dafs ein wirklicher Lichtbogen existire; aber wenn der Strom unterbrochen und die Leitung auf die angegebene Weise untersucht wurde, zeigte es sich, dafs es ein einfaches Glühen mit Contact zwischen den Polspitzen war.

Wenn D vollständig constant und von der Stromstärke unabhängig wäre, so müfste die geringste elektromotorische Kraft, durch die ein Lichtbogen hervorgebracht werden könnte, gröfser seyn als D , so wie dieses aus den stärkern Strömen bestimmt wurde. Dies ist an und für sich klar, und überdies folgt es daraus, dafs wenn man mit einem gewissen Werthe von E einen Lichtbogen hervorbringen kann, dieses nicht mehr glückt, wenn der Leitungs-Widerstand hinlänglich vergrößert wird. Es ist also eine gewisse Stromstärke erforderlich, um einen Lichtbogen zu bilden. Vergleicht man die angeführten Werthe von D , so wie diese durch gröfsere Ströme bestimmt wurden, mit den Gränzwerten von E , durch die noch ein Lichtbogen zu Stande kommen konnte, so zeigt es sich, dafs bei den harten Kohlspitzen in der Serie I. die elektromotorische Kraft E der Säule gröfser ist als D ; aber bei allen übrigen Serien ist E entweder eben so grofs oder kleiner als D . Wenn die Werthe von D aus allen fünf Serien zusammen addirt werden und auf dieselbe Weise auch die Gränz-Werthe von E , so wird die Summe im ersteren Falle 20,57 und im anderen 19,57. Deshalb kann man als Resultat dieser Untersuchung den Satz feststellen, *dafs D , welches sich bei starken Strömen constant erweist, bei schwächerer Stromstärke vermindert wird.*

II. Ueber das Verwitterungsellipsoid und das krystallographische rechtwinklige Axensystem des Kupfervitriols; von Carl Pape,

Docent der Physik und Mathem. a. d. landw. Akademie zu Proskau.

Die im 125. Bande dieser Annalen mitgetheilten Untersuchungen über das Verwitterungsellipsoid verschiedener wasserhaltiger Salze sind veranlaßt durch die Beobachtung nach Form und Richtung auffallend regelmässiger Verwitterungsflecke auf den verschiedensten Flächen von Kupfervitriolkrystallen, deren Verwitterung zu anderen Zwecken eingeleitet war. Die weiteren Beobachtungen an diesem Salze ließen keinen Zweifel darüber, daß ein gewisser Zusammenhang zwischen der Krystallform einerseits und der Gestalt und Richtung der Flecke anderseits bestehen müsse, das Krystallsystem des Kupfervitriols und die in seiner Verwitterungsart begründete Schwierigkeit, übereinstimmende Messungen zu erhalten, verhinderten es indess, nun auch an diesem Salze die erwartete Gesetzmässigkeit nachzuweisen. Dagegen gab die Ausdehnung dieser Beobachtungen auf eine Reihe von Salzen der anderen Systeme günstigere Resultate, und es konnte nachgewiesen werden, daß die Verwitterungsflecke als Schnitte der betreffenden Krystallfläche mit einem dem Krystalle eigenthümlichen, im Allgemeinen dreiaxigen Verwitterungsellipsoide anzusehen sind, dessen Axen mit den rechtwinkligen krystallographischen Axen zusammenfallen. Ein Vergleich der Zahlenwerthe der Ellipsoidaxen mit denjenigen der krystallographischen Axen ergab ferner das erwartete Resultat, daß die kleinere Verwitterungsaxe regelmässig mit der grösseren krystallographischen zusammenfällt, daß also die Grösse der chemischen Axen durch die der krystallographischen bedingt ist.

Hiernach mußte das Ellipsoid im 2- und 2 gliedrigen, im 2- und 1 gliedrigen und im 1- und 1 gliedrigen Systeme

ein dreiaxiges, im 4gliedrigen und im 6gliedrigen ein Rotationsellipsoid und im regulären Systeme eine Kugel seyn. Eine grössere Reihe mitgetheilte Beobachtungen haben diese Annahme bestätigt, nur das 6gliedrige System verhält sich nicht der Erwartung gemäß, indem hier als Verwitterungsoberfläche sich nicht ein Rotationsellipsoid, sondern eine Kugel ergeben hat. Dieses unerwartete Resultat würde ein Grund gegen die Allgemeingültigkeit des Gesetzes nicht seyn, es würde daraus vielmehr nur folgen, daß die 6gliedrige Form sich ganz analog den regulären verhalten, mit denen sie sich auch krystallographisch in gewisse Beziehungen bringen lassen. Obwohl diese Resultate an vier verschiedenen 6gliedrigen Salzen erzielt sind, so wird die beabsichtigte Untersuchung anderer Salze desselben Systemes doch nicht zwecklos seyn, weil eine weitere und allgemeinere Feststellung gerade dieser Beobachtung wünschenswerth erscheinen muß, namentlich mit Rücksicht darauf, daß die Salze dieses Systemes in Bezug auf Wärmeleitung, optisches Verhalten und andere physikalische Eigenschaften sich ganz so verhalten, wie es auch hier ursprünglich erwartet war.

Der Mangel geeigneter Salze des 6gl. Systemes hat es bis jetzt nicht möglich gemacht, in dieser Richtung eine weitere Prüfung der Verwitterungsgesetze vorzunehmen. Es ist zunächst das Augenmerk darauf gerichtet gewesen, das Gesetz auch für das in dieser Beziehung noch nicht untersuchte 1- und 1gliedrige System festzustellen. Es war dieß von Interesse, weil einmal noch kein Salz dieses Systemes hatte genau untersucht werden können, und dann weil gerade an einem Salze dieses Systemes die Existenz eines solchen Gesetzes zuerst erkannt war. Der experimentelle Nachweis dieses Gesetzes auch für das eingliedrige System war um so mehr zu wünschen, als das ganz ausnahmsweise krystallographische Verhalten der 1- und 1gl. Krystalle das Vorhandenseyn derselben Gesetzmäßigkeit ohne Weiteres nicht übersehen ließ, wenn auch begründete Zweifel dagegen in keiner Weise hervortraten.

Eine Ausdehnung der Untersuchung nach dieser Seite

bot deshalb nicht unerhebliche Schwierigkeiten. Bei der völligen Unsymmetrie der eingliedrigten Krystalle konnte die Krystallform nicht, wie es bei Krystallen der übrigen Systeme der Fall ist, einen sicheren Inhalt für die weitere Untersuchung bieten. Dazu trat der nicht weniger störende Umstand, daß die Zahl der zu Verwitterungsbeobachtungen geeigneten Krystalle dieses Systemes überhaupt eine sehr beschränkte ist und daß wiederum von den brauchbaren nur sehr wenige leicht in genügender Zahl und in passendem Zustande herzustellen sind. Eigentlich in Frage konnten nur das schwefelsaure Manganoxydul und das schwefelsaure Kupferoxyd mit je 5 Aeq. Wasser kommen. Das erstere eignet sich aber nicht, weil bei seiner sehr niedrigen Verwitterungstemperatur die Verwitterung nicht so geregelt werden kann, wie es für die Untersuchung erforderlich ist: die mittlere Zimmertemperatur bewirkt schon eine so vollständige und gleichmäßige Verwitterung, daß keine Unterscheidung, viel weniger eine Messung gesonderter Flecke möglich ist. Es blieb somit nur der Kupfervitriol, der neben seiner leichten Darstellbarkeit in den größten und schönsten Krystallexemplaren auch leicht in genügender Menge erhalten wird und namentlich auch bei der Höhe seiner Verwitterungstemperatur von 46° bis 50° C. in dem passenden Apparate beliebig verwittert werden kann.

Ungeachtet dieser unverkennbaren Vorzüge des Kupfervitriols bot derselbe bei der Ausführung der Beobachtungen so mancherlei in seiner Verwitterungsart begründete Schwierigkeiten, daß es erst eines eingehenden Studiums bedurfte, ehe daran gedacht werden konnte, zu weiteren Schlüssen brauchbare Beobachtungen zu erhalten. In diesen Hindernissen ist hauptsächlich der Grund davon zu suchen, daß dieses Salz, obwohl an ihm die Regelmäßigkeit der Erscheinungen zuerst beobachtet ist, erst zuletzt einer genaueren Untersuchung hat unterworfen werden können. Die vorliegende Abhandlung enthält die Beobachtungen am Kupfervitriol und die Resultate derselben, aus denen die Gültigkeit

des Verwitterungsgesetzes auch für das 1- und 1gl. System folgt.

§. 1.

Die ausgesprochene Absicht, für das 1- und 1gl. Krystallsystem, speciell für den 1- und 1gl. Kupfervitriol die Gültigkeit des für die anderen Systeme gefundenen Verwitterungsgesetzes nachzuweisen, also zu zeigen, daß hier ebenso ein Verwitterungsellipsoid existirt und daß dessen Axen mit dem rechtwinkligen Axensysteme des Krystalls zusammenfallen, setzt die Kenntniß des letzteren voraus. Für den Kupfervitriol ist aber ein solches nicht bekannt, die vollständig unsymmetrische Vertheilung seiner Flächen bietet auch keinerlei Anhalt, mit einiger Wahrscheinlichkeit die Lage des naturgemäßen Axensystemes aus seiner Form zu bestimmen, wie es bei den Krystallen aller übrigen Systeme mehr oder weniger leicht möglich ist. Die hier zu lösenden Aufgaben waren also folgende. Es mußte zunächst das natürliche rechtwinklige Axensystem des Krystalls ermittelt werden, sodann war das Ellipsoid der Verwitterung nach Lage und Größe seiner Axen zu bestimmen und ferner zu untersuchen, ob beide Axensysteme in dem früher ausgesprochenen Sinne zusammenfielen.

Zur Lösung dieser Aufgaben konnte die Bestimmung jedes einzelnen Axensystemes für sich versucht und darauf durch einen Vergleich der Resultate das vermuthete Zusammenfallen beider geprüft werden. Ebenso zulässig wäre es gewesen, wenn zuerst das krystallographische Axensystem bestimmt und darauf versucht worden wäre, wie es bei den früheren Untersuchungen geschehen ist, ob die Verwitterungsbeobachtungen auf den verschiedenen Flächen sich darauf beziehen lassen. Endlich war es gestattet, aus der Combination der verschiedenen Verwitterungsbeobachtungen das Ellipsoid nach Größe und Richtung seiner Axen zu bestimmen und zu untersuchen, ob dieselben auch den Bedingungen des natürlichen krystallographischen Axensystems genügten.

Die erstere dieser Methoden war nicht zur Ausführung

zu bringen, weil weder die Betrachtung der Krystallform allein die nöthigen Anhaltspunkte zur Bestimmung des Axensystems bot, noch die Verwitterungsbeobachtungen in so genügender Zahl und auf hinreichend vielen Flächen vorlagen, um aus ihnen allein die Lage des Ellipsoïdes zu bestimmen. Ebenso wenig konnten aber deshalb die beiden anderen Wege in der beschriebenen Weise gewählt werden, und es blieb daher Nichts übrig als der Versuch, durch eine Combination der krystallographischen Beobachtungen mit den ausgeführten Messungen von Verwitterungsellipsen zum Ziele zu gelangen. Dieser Weg, bei dem die Existenz beider rechtwinkligen Axensysteme vorausgesetzt werden mußte und nach den früheren Resultaten auch vorausgesetzt werden konnte, hat denn nun auch in der That zum Ziele geführt und die gesuchten Resultate mit einer Zuverlässigkeit gegeben, die weitere Zweifel an der Allgemeingültigkeit des Verwitterungsgesetzes nicht zuläfst.

Eine nicht gering anzuschlagende Schwierigkeit lag bei der Ausführung der Untersuchung in der eigenthümlichen Verwitterungsart des Salzes. Unverkennbar war zwar eine gewisse Regelmäßigkeit in der Form der Flecke und namentlich ihrer Richtung, aber sie trat nie mit der Klarheit und Schärfe hervor, wie sie an anderen Krystallen beobachtet ist. Bald schien es, als ob ein Parallelismus zwischen den entsprechenden Ellipsenaxen gewisser Flächen mit bestimmten Hauptrichtungen des Krystalls unzweifelhaft seyn müsse, bald stellten Beobachtungen an anderen Exemplaren die Richtigkeit der Beobachtung wieder in Frage. Es gilt diess namentlich von den Flächen, die den Kupfervitriolkrystallen gewöhnlich ein säulenförmiges Ansehen geben. Viele Beobachtungen zeigten einen vollkommenen Parallelismus zwischen den großen Ellipsenaxen dieser Flächen und der Axe der Zone, welche sie bilden, auf anderen Krystallen schien dagegen eine ganz bestimmte, wenn auch nur geringe Neigung derselben Ellipsenaxen gegen diese Hauptrichtung des Krystalles vorzuliegen. Andererseits erwies sich die Form der Ellipsen und ihr Axenverhältniß auf denselben Flächen

sowohl derselben Krystallexemplare, wie auf den gleichen Flächen verschiedener Krystalle häufig sehr wechselnd. Bald waren die Flecke von genau elliptischer Form, bald hatten sie eine fast rechteckige Gestalt, deren größte Dimension den großen Axen der Ellipsen parallel war. Die letzteren konnten Mißbildungen in Folge unregelmäßiger Verwitterung seyn, aber auch anscheinend rein elliptische Figuren wichen beträchtlich unter einander ab und gaben verschiedene Axenverhältnisse.

In Fig. 1, Taf. II ist es versucht, durch eine genaue Kopie der Verwitterungserscheinungen auf einer der immer besonders gut ausgebildeten Säulenflächen (*m*) ein Bild derselben zu geben und namentlich auch eine Vorstellung der häufig verschiedenen Form der Flecke und ihrer Lage an der Gränze zweier Flächen zu ermöglichen. Fig. 2, Taf. II stellt einen regelmässigen, Fig. 3 einen unregelmässig gebildeten Fleck dar. In beiden Zeichnungen ist gleichzeitig die äußere Erscheinung der verwitterten Masse innerhalb der Umgränzung angedeutet. Gewöhnlich tritt die Mitte der Figur in Form eines Punktes, in Wirklichkeit einer kleinen Lücke in der verwitterten Masse hervor, von der aus vier radiale Risse bis zur Peripherie fortlaufen, die dem Flecke häufig ein Briefcouvert ähnliches Ansehen geben. Außerdem zeigen sich vielfach feinere Streifungen in der Richtung der grösseren Ellipsenaxe. Diese Risse sind jedenfalls sekundärer Natur, sie entstehen gewöhnlich erst, wenn der Krystall sich längere Zeit im Luftbade befunden und der Fleck grössere Ausdehnung angenommen hat, wie es scheint durch Aufblättern der verwitterten Masse. Ganz kleine Flecke zeigen in der Regel eine gleichmässige Oberfläche. Durch Liegen an der Luft und dadurch bedingtes Wasseranziehen treten am Krystalle diese Risse noch stärker hervor und selbst die unverwitterte Masse erhält Sprünge.

Frühere Beobachtungen über die quantitative Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen verwitterter Krystalle liessen hoffen, den Grund der erwähnten Unregelmässigkeiten zu finden. Es hatte sich herausgestellt, dafs der

Wasserverlust bei verschiedenen Temperaturen aequivalentweise stattfindet, dafs 2 Aeq. Wasser von 46° C. an fortgehen, das dritte bei 56° C., das vierte bei 59° C. und das fünfte endlich erst in sehr hoher Temperatur ¹⁾. Die Temperaturen, bei welchen 2 und 3 Aeq. Wasser fortgehen, liegen sehr nahe bei einander, namentlich wenn man berücksichtigt, dafs 2 Aeq. Wasser im günstigsten Falle bei 46° C., häufig aber auch erst bei 48°, ja selbst 50° fortgehen, es war also erklärlich, dafs deshalb, bei der Schwierigkeit so nahe liegende Temperaturgränzen streng inne zu halten, bei einem etwas unregelmäßigen Gange des Verwitterungsapparates an dem einen Krystalle ein Verlust von 2 Aeq., an dem anderen in einem zweiten Versuche ein solcher von 3 Aeq. entstehen konnte. Aus denselben Gründen konnten auf demselben Krystalle Flecke mit verschiedenem Wassergehalte entstehen, wenn die ursprünglich zu hohe Verwitterungstemperatur erniedrigt war. Da jedesmal eine verwitterte Masse von genau atomistischer Zusammensetzung zurückbleibt, ist es erklärlich, dafs jeder eine besondere Ellipse entsprechen mufs.

Ein zufälliges Ueberspringen von einer Temperatur in die andere, was anfänglich nicht immer vermieden werden konnte, mußte ein verschiedenes Fortschreiten der Verwitterung von den Umgränzungen vorhandener Flecke bedingen, und dadurch war eine gewisse Unförmlichkeit der Flecke zu erklären. Nicht minder konnte hierauf aber von Einfluß seyn das beim Kupfervitriol selten große Axenverhältniß der Ellipsen auf den am leichtesten verwitternden und deshalb hauptsächlich beobachteten Flächen. Viele krystallisirte Salze zeigen sehr häufig eine sehr ungleichmäßige Masse, man beobachtet im Innern vielfach unregelmäßige Stellen; es gilt das namentlich vom Kupfervitriol, der außerdem durch sehr starke Spannungen im Innern, kenntlich an einer gewissen Art von Streifungen, ausgezeichnet ist. Die Verwitterung mußte hier bei ihrem Fortschreiten weit eher in ihrer ruhigen Entwicklung gestört werden,

1) Diese Ann. Bd. 125, S. 524.

als es bei Krystallen seyn kann, die leichter verwittern, eine größere Homogenität und kleinere Axenverhältnisse der Ellipsen besitzen.

Ein eingehenderes Studium der Verwitterungsart des Kupfervitriols hat gezeigt, daß diese Vermuthungen begründet gewesen sind. Denn bei sehr vorsichtigem Erhitzen bis etwas über die Temperatur, bei welcher die Verwitterung beginnt, ergibt sich eine weit größere Regelmäßigkeit. Zwar sind gut ausgebildete, regelmäßige Ellipsen immer noch sehr selten, aber die vorhandenen zeigen Constanz des Axenverhältnisses; ebenso tritt bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregel der Parallelismus zwischen Krystallkanten und Ellipsenaxen auf der als Säule bezeichneten Flächenzone so unzweifelhaft hervor, daß er als Ausgangspunkt für die weitere Untersuchung hat dienen können.

Im Folgenden sind die Resultate enthalten, welche sich aus der Betrachtung der Verwitterungserscheinungen am Kupfervitriol ergeben, wie sie zwischen den beiden niedrigsten Verwitterungstemperaturen auftreten; für diese ist das Verwitterungsellipsoid bestimmt. Für andere Temperaturen, z. B. also für die nächst höhere, bei welcher 3 Aeq. Wasser fortgehen, wird ein anderes Ellipsoid gefunden werden, dessen Lage mit der des ersteren zusammenfällt, dessen Axen aber einen anderen Werth haben. Die Bestätigung dieser Ansicht und die Bestimmung der Axen werden einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben müssen.

§. 2.

Sämmtliche bis jetzt am Kupfervitriol beobachteten 14 eingliedrigen Formen sind in drei verschiedenen Zonen enthalten. Die fünf Flächenpaare r, m, n, t, h bilden die erstere dieser Zonen; sie ist gewöhnlich am meisten ausgebildet und giebt den Krystallen das säulenförmige Aussehen. Senkrecht zu ihrer Axe liegt die Ebene, in welcher in Fig. 4 Taf. II die Zeichnung sämmtlicher Flächen entworfen ist. Die beiden übrigen Zonen werden von den Flächen r, w, q, o, k, v und r, z, p, s, x gebildet. Die allen drei Zonen gemeinsame Fläche r , die hier in dem Zonenzusammenhange

besonders hervortritt, gewinnt in Verbindung mit den Verwitterungsbeobachtungen eine weitere, für die Feststellung des rechtwinkligen Axensystemes entscheidende Bedeutung.

Die schon erwähnte Beobachtung der Verwitterungsfiguren auf den Flächen der ersten Zone *rmnth* zeigt, daß auf allen die großen Ellipsenaxen der Zonenaxe, also den Kanten der Flächen dieser Zone parallel sind. Eine der drei Axen des Verwitterungsellipsoïdes muß also denselben Kanten parallel seyn. Dasselbe muß aber von einer der drei krystallographischen Axen gelten, wenn wir, nach den Resultaten früherer Untersuchungen, zu der Annahme berechtigt sind, daß die Axen der Verwitterung mit den naturgemäßen rechtwinkligen krystallographischen Axen zusammenfallen. Es bliebe hiernach nur noch die Lage der übrigen beiden Axen festzustellen und dann zu prüfen, ob das so ermittelte Axensystem den beiderlei Beobachtungen der Flächenlage und der Axenverhältnisse der Verwitterungsfiguren auch wirklich genügt.

Beide Axen müssen in einer Ebene liegen, welche senkrecht zur Axe der Zone *rmnthr* steht. Würde ein Paar der Flächen dieser Zone senkrecht zu einander stehen, so könnte man das zum Ausgang für die weitere Untersuchung benutzen, mit einiger Wahrscheinlichkeit ihre Normalen als die gesuchten Axen bezeichnen und mit einiger Aussicht auf Erfolg die Flächen und Verwitterungsfiguren darauf beziehen. Diese Voraussetzung trifft aber nicht zu, direct sind also die wahrscheinlichen Richtungen der gesuchten beiden Axen nicht bestimmt.

Betrachtet man aber das Verhältniß der Fläche *r* zu den drei vorhandenen Zonen, so kann daraus mit einiger Wahrscheinlichkeit auf die Lage der Axen geschlossen werden. Nimmt man nämlich an, daß eine der beiden Axen durch den Pol von *r* geht, also senkrecht zu dieser Fläche steht, so gewinnt *r* die Bedeutung einer Hexaëdrfläche und sämtliche Flächen der beiden übrigen Zonen erscheinen als Flächen von Octaëdern, die in Beziehung auf diese Axe von verschiedener Schärfe sind. Dieß Resultat schien hinreichend für die so bestimmte Lage der Axen zu sprechen,

um sie für die naturgemäße zu halten und durch die Ermittlung der krystallographischen Flächenzeichen, unter Zugrundelegung dieser Axen, eine weitere Prüfung anzustellen. Möglichst kleine Zahlen für die Indizes würden die Richtigkeit der Annahme beweisen und man würde mit vermehrter Aussicht auf Erfolg von hieraus die Verwitterungserscheinungen weiter verfolgen können.

Krystallographische Messungen am Kupfervitriol liegen vor von Kupffer¹⁾ und von Miller²⁾. Ersterer hat 12 verschiedene Winkel gemessen, Letzterer nur die nöthige Zahl von fünf Winkeln. Wenn ich es trotzdem vorgezogen habe, statt der größeren Zahl von Winkeln des Ersteren der Rechnung die letzteren zu Grunde zu legen, so ist das geschehen, weil Kupffer's Messung eine sehr geringe Uebereinstimmung unter einander zeigen und weil sein eigenes Urtheil über seine Messungen ihnen geringeren Werth beilegt³⁾. Dazu kömmt, daß sie zu einer Zeit angestellt sind, als man bei den Meßinstrumenten den Grad der Genauigkeit noch nicht beanspruchen konnte, der den Vorzug der neueren Instrumente bildet, und den man bei den späteren Miller'schen Messungen eher voraussetzen darf, wenn auch bestimmte Angaben a. a. O. sich nicht darüber finden. Die Miller'schen Winkel, die Neigungen der Normalen, sind folgende:

<i>nt</i>	31° 13'
<i>rt</i>	69 28
<i>pn</i>	59 10
<i>pk</i>	50 28
<i>kr</i>	65 4

Wenn aus diesen Messungen die übrigen Winkel des Krystals berechnet und dann mit den Resultaten verglichen werden, die man bei Zugrundelegung der Kupffer'schen Beobachtungen erhält, so stellen sich Abweichungen heraus, die zu groß sind, um sie allein auf die Ungenauigkeit der

1) Diese Annalen Bd. 8 und Rammelsberg's krystallogr. Chemie, Suppl.

2) *An elementary introduction to mineralogie by the late W. Phillips, ed. by Brooke and Miller.*

3) A. a. O. S. 219 u. 223.

Kupffer'schen Beobachtungen schieben zu können. Es liegt nahe, sie in der eigenthümlichen Beschaffenheit der Kupfervitriolkrystalle begründet zu sehen, bei denen Unregelmäßigkeiten in der äußeren Erscheinung der Flächen und in der inneren Structur nicht selten sind. Diese bewirken, daß die Winkel derselben Flächen an verschiedenen Krystallen Abweichungen bis fast 1° zeigen. Es ist deshalb eine Uebereinstimmung der Resultate auch von vornherein nur innerhalb solcher Gränzen erwartet, die zwar einen Zweifel an ihre Zuverlässigkeit nicht aufkommen lassen, aber doch weiter gesetzt sind, als man sie bei anderen Krystallen zu finden gewöhnt ist.

Wir benutzen die vier ersten Miller'schen Winkel und gehen aus von dem Zonenzusammenhange der Krystallflächen, wie er durch die, Fig. 4 Taf. II vervollständigende Kugelprojection in Fig. 5 dargestellt ist¹⁾. Danach steht also die Zone *rmnthr* senkrecht zu der Zone *tpot*. Der Krystall wird so gestellt, wie in diesen beiden Figuren, daß die den Kanten der Zone *rmnthr* parallele Axe *C* vertical steht. Durch den Pol von *r* geht die Axe *B* und die Axe *A* steht senkrecht zu beiden. Diese Stellung des Krystalles ist gewählt, um die Flächen, welche ihm das säulenförmige Aussehen geben, auch als Säulenflächen zu erhalten, obwohl der allgemeinere Gebrauch die horizontale Stellung der Fläche *r*, also die Betrachtung der Flächen *w*, *q*, *o*, *k*, *v* und *z*, *p*, *s*, *x* als Octaëderflächen von verschiedener Schärfe in Beziehung auf die verticale Axe fordern würde. Die durch die gewählte Stellung erleichterte Anschauung wird indess diese Abweichung vom Herkommen rechtfertigen. Auf diese so festgestellten drei Axen sind die einzelnen Flächen bezogen und ihre Abschnitte von denselben berechnet, ausgedrückt durch die der Einheit gleichgesetzten Abschnitte auf der Axe *B*. Beschränken wir uns hierbei zunächst auf die Flächen der beiden Zonen *rmnthr* und *rxpsxr*, so erhalten wir die in der folgenden Tabelle enthaltenen Resultate. In derselben sind α , β , γ die Winkel der Flächen-

1) Die drei Zonenkreise *hp*, *mx*, *rw* schneiden sich im Punkte *q*, was in der Zeichnung nicht erreicht ist.

normalen mit den drei Axen A , B und C ; A und C sind die Abschnitte der Flächen von den gleichnamigen Axen, die Abschnitte $B = 1$ gesetzt.

	α	β	γ	A	A_0	C	C_0	Indizes
r	$90^\circ 0'$	$0^\circ 0'$	$90^\circ 0'$	∞	∞	∞	∞	$[0\ 1\ 0]$
h	$43\ 9$	$46\ 51$	$90\ 0$	$0,9376 = \frac{5}{2} \cdot 0,3750$	∞	∞	∞	$[2\ 5\ 0]$
t	$20\ 32$	$69\ 28$	$90\ 0$	$0,3746 = 1 \cdot 0,3746$	∞	∞	∞	$[1\ 1\ 0]$
n	$10\ 41$	$79\ 19$	$90\ 0$	$0,1886 = \frac{1}{2} \cdot 0,3772$	∞	∞	∞	$[2\ 1\ 0]$
m	$36\ 55$	$53\ 5$	$90\ 0$	$0,7513 = 2 \cdot 0,3757$	∞	∞	∞	$[1\ 2\ 0]$
p	$55\ 51$	$77\ 52$	$36\ 49$	$0,3744 = 1 \cdot 0,3744$	$0,2626 = 1 \cdot 0,2626$	$0,2626 = 1 \cdot 0,2626$	$0,2626 = 1 \cdot 0,2626$	$[1\ 1\ 1]$
x	$67\ 46$	$41\ 13$	$57\ 21$	$1,9890 = 5 \cdot 0,3978$	$1,3950 = 5 \cdot 0,2790$	$1,3950 = 5 \cdot 0,2790$	$1,3950 = 5 \cdot 0,2790$	$[1\ 5\ 1]$
z	$68\ 10$	$40\ 23$	$57\ 57$	$2,0480 = 5 \cdot 0,4096$	$1,4690 = 5 \cdot 0,2938$	$1,4690 = 5 \cdot 0,2938$	$1,4690 = 5 \cdot 0,2938$	$[1\ 5\ 1]$
s	$61\ 38$	$55\ 51$	$47\ 21$	$1,1810 = 3 \cdot 0,3937$	$0,8281 = 3 \cdot 0,2760$	$0,8281 = 3 \cdot 0,2760$	$0,8281 = 3 \cdot 0,2760$	$[1\ 3\ 1]$

Nehmen wir weiter an, daß p eine Fläche des Grundoctäders der Formen des Kupfervitriols sey, dessen Abschnitte mit A_0 und C_0 bezeichnet seyn mögen, so erhalten wir in den entsprechenden Reihen der Tabelle diese Werthe, wie sie sich durch Division mit den beigefügten sehr einfachen Zahlen aus den beobachteten Abschnitten der anderen Flächen berechnen lassen. Die Uebereinstimmung dieser Zahlen mit den an der Grundform beobachteten Abschnitten ist eine so befriedigende, wie sie hier nicht größer erwartet werden kann. Die Abschnitte der übrigen Flächen sind also sehr einfache Vielfache derjenigen der Fläche p . Aus den diess Vielfache angehenden Zahlen erhalten wir in der letzten Reihe, die sehr einfachen Indizes der einzelnen Flächen, die der Grundform mit $[1\ 1\ 1]$ bezeichnet.

Dieses Resultat läßt schon erkennen, daß das gewählte rechtwinklige Axensystem wirklich das naturgemäße des Kupfervitriols ist, da es für 9 seiner Flächen so sehr einfache Indizes ergibt. Eine weitere Bestätigung erhalten wir, wenn wir die Indizes unter Zugrundelegung des Zonenzusammenhanges und der in Figg. 4 und 5 Taf. II festgesetzten Vorzeichen der Axen berechnen. Wir gehen aus, außer von den beobachteten Indizes

$$n [\bar{2} \bar{1} 0], t [\bar{1} 1 0], r [0 1 0], p [\bar{1} 1 1],$$

auch noch von denen der Fläche $s [\bar{1} 3 1]$ aus der Zone $rzpsxr$, deren Lage unter Berücksichtigung aller Messungen festgestellt ist, und machen Gebrauch von dem Inhalte des Zonengesetzes. Danach haben die Indizes u, v, w einer Zone $|uvw|$, durch die Indizes hkl und pqr zweier in ihr gelegener Flächen ausgedrückt, folgende Werthe:

$$u = kr - lq$$

$$v = lp - hr$$

$$w = hq - kp$$

Ebenso werden die Indizes hkl einer, zwei Zonen $|uvw|$ und $|abc|$ gemeinsamen Fläche (hkl) erhalten:

$$h = vc - wb$$

$$k = wa - uc$$

$$l = ub - va.$$

Die Ausführung der Rechnung giebt für die 14 verschiedenen Formen die folgenden Indizes

$r [0 1 0]$	$z [1 5 1]$	$w [1 13 3]$
$m [1 2 0]$	$p [1 1 1]$	$q [1 7 3]$
$n [2 1 0]$	$s [1 3 1]$	$o [1 13]$
$t [1 1 0]$	$x [1 5 1]$	$k [1 5 3]$
$h [2 5 0]$		$v [1 11 3]$

Die Indizes der beiden ersten Zonen stimmen mit den direct aus den Messungen abgeleiteten Werthen überein, neu hinzugetreten sind die der dritten Zone $rwqokvr$.

Wenn wir unter Benutzung des Zonenzusammenhanges auf Grund der vorhin angewandten Daten eine Zeichnung des Kupfervitriols in der Projection der Flächennormalen

entwerfen und die Fläche $r(010)$ zur Projectionsfläche wählen, wie dies in Fig. 6 Taf. II geschehen ist¹⁾, so erhalten wir einfach mit Hülfe eines Maßstabes oder eines Zirkels hier genau dieselben Indizes.

Mit Ausnahme von zwei Flächen haben auch in der dritten Zone die Indizes sehr einfache Werthe, welche die Zahl 7 nicht übersteigen. Nur für v und w ergeben sich die hohen Werthe 11 und 13, die beim ersten Anblick vielleicht Bedenken erregen können, weil im Allgemeinen so hohe Indizes nicht beobachtet werden. Berücksichtigt man jedoch die selten große Zahl verschiedener Formen, die hier beim Kupfervitriol auf 14 steigt, so kann das Auftreten dieser beiden Zahlen 11 und 13 kaum auffallen, um so weniger als sie nach Fig. 6 Taf. II unmittelbar auf einander folgende Glieder einer und derselben Reihe sind. Bei dem einzigen bisher auf rechtwinklige Axen bezogenen 1- und 1 gliedrigen Krystalle, dem Axinit mit 16 verschiedenen Flächenpaaren, hat Neumann²⁾ Indizes gefunden, wie 16, 17 und selbst 23, und doch wird man selbst da keinen Anstand nehmen, das ihnen zu Grunde liegende rechtwinklige Axensystem als naturgemäfs zu bezeichnen.

Es würde noch überbleiben, die für die Flächen der Zone $wqokv$ berechneten Indizes mit den Werthen zu vergleichen, welche sich direct durch Bestimmung der Axenschnitte aus den Winkelmessungen ergeben. Dazu dient die folgende Tabelle, welche sich der auf S. 375 mitgetheilten anschließt.

1) In dieser Figur sind die Abschnitte der Fläche $p(111)$ von den Axen A und C gleich angenommen, um die Zeichnung auf einen kleineren Raum beschränken zu können.

2) Diese Annalen Bd. 4.

	α	β	γ	A	A_0	C	C_0	Indices
w	79° 14'	39° 58'	52° 6'	4,1050	13 . 0,3158	1,2480	$\frac{13}{8}$. 0,2880	[1 13 3]
q	75 54	56 57	36 42	2,2380	7 . 0,3197	0,6803	$\frac{7}{3}$. 0,2916	[1 7 3]
o	73 14	83 47	18 3	0,3747	1 . 0,3747	0,1139	$\frac{1}{2}$. 0,3417	[1 1 3]
v	77 59	45 45	46 44	3,3520	11 . 0,3047	1,0190	$\frac{11}{3}$. 0,2779	[1 11 3]
k	74 32	66 36	28 36	1,4890	5 . 0,2978	0,4523	$\frac{5}{2}$. 0,2708	[1 5 3]

Legen wir die vorher gefundenen Indizes zu Grunde und berechnen damit aus den hier ermittelten Werthen von A und C die Abschnitte A_0 und C_0 des Grundoctaëders, so erhalten wir für C_0 Werthe, die sehr nahe mit den für die Flächen z, p, s, x gefundenen übereinstimmen, während die für A_0 berechneten Zahlen zwar noch unter einander stimmen, aber so beträchtlich von dem A_0 der Fläche (111) p abweichen, dafs von einer Uebereinstimmung gar nicht mehr die Rede seyn kann. Trotzdem mufs man in diesen Resultaten, so unwahrscheinlich es auch beim ersten Anblick erscheint, eine Bestätigung der früheren Rechnung sehen. Um dies zu erkennen, ist einmal zu berücksichtigen, dafs bei der Natur des Kupfervitriols, wie dies an einer anderen Stelle schon hervorgehoben ist, die benutzten Messungen auf grösste Zuverlässigkeit keinen Anspruch erheben können, und dann mufs die Lage der Flächen in der Zone *rwqokor* und die Lage dieser Zone gegen die Axenebene BC in Betracht gezogen werden. Diese Ebene und der genannte Zonenkreis schliessen nach den angegebenen Daten einen Winkel von 16° 54', also einen sehr kleinen Winkel ein. Eine leichte Rechnung zeigt, dafs Schwankungen in dem Werthe dieses Winkels von 1 bis 2°, wie sie bei der Unsicherheit in den gemessenen Gröfsen möglich ist, die Zuverlässigkeit der für die Flächen der Zone $zpsx$ ermittelten Indizes gar nicht alterirt. Die Werthe der Abschnitte werden nur so unbedeutend modificirt, dafs

man keinen Augenblick zweifelhaft seyn kann, ob für die Indizes die nächst höhere oder nächst niedrige ganze Zahl die richtige ist. Ebenso wenig werden die in der letzten Tabelle angegebenen Werthe von C für die Flächen der Zone $rwqokvr$ geändert, dagegen erfahren die Abschnitte B dadurch eine ganz beträchtliche Aenderung und nähern sich den aus den Indizes berechneten Werthen sehr, wenn die oben angegebene Schwankung von 1 bis 2° eine Vergrößerung des Winkels CBv bedingt.

Für die Fläche o ergibt sich A_0 in genauer Uebereinstimmung mit den für die Flächen der Zone $rzpsxr$ gefundenen Werthen, während C_0 beträchtlich von den entsprechenden Zahlen abweicht. Es ist diese Abweichung von den bei den übrigen Flächen derselben Zone gefundenen Resultaten darin begründet, daß die Zone opt rechtwinklig zur Zone $rmnr$ steht und so in die Rechnung eingeführt ist. Durch diese Annahme ist für o der Abschnitt $A = A_0$ festgesetzt und die Abweichung, welche bei den anderen Flächen der Zone $rovr$ hauptsächlich auf A fiel, muß jetzt ganz auf C fallen und dessen Abweichung so bedeutend vergrößern.

Um einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Indizes zu erhalten, welche für die Flächen w, q, o, k, v aufgestellt sind, vergleichen wir die Winkel β mit einander, welche zwischen den Normalen dieser Flächen und der Fläche r von Kupffer beobachtet sind und die, welche aus den Indizes berechnet werden. Es sollen dazu die Parameter

$$A_0 : B_0 : C_0 = 0,3755 : 1 : 0,2778$$

benutzt werden. C_0 ist das Mittel aus den an den Flächen der Zone $rzpsx$ erhaltenen Werthen, A_0 ist nicht den Resultaten an diesen Flächen entnommen, sondern als Mittel aus den an den Flächen der Zone $rmnth$ ermittelten Zahlen berechnet. Es ist diese Auswahl gerechtfertigt, und wir können A_0 und C_0 , wie sie hier gewählt sind, nahezu als von gleichem Gewichte annehmen, weil C_0 weniger von Fehlern in den ursprünglich beobachteten Winkel afficirt wird,

wie A_0 . In der folgenden Tabelle sind die angegebenen Winkel mit den in der Tabelle Seite 375 und 378 eingezeichneten zusammengestellt. Gleichzeitig sind darin auch für die übrigen Flächen die von Kupffer beobachteten, die nach den Miller'schen Beobachtungen und aus den obigen Parametern in Verbindung mit den ermittelten Indizes berechneten Winkel angegeben:

		Nach Miller's		Mit		
Von		Beobachtungen		$A_0 = 0,3755$		
Kupffer				$C_0 = 0,2788$		
Flächen.	beobachtet.	berechnet.		berechnet.		Indizes.
<i>r</i>	—	0°	0'	0°	0'	[0 1 0]
<i>h</i>	—	46	51	46	49	[2 5 0]
<i>l</i>	69° 50'	69	28	69	25	[1 1 0]
<i>n</i>	79 19	79	19	79	22	[2 1 0]
<i>m</i>	53 20	53	5	53	6.	[1 2 0]
<i>p</i>	76 33	77	52	77	25	[1 1 1]
<i>x</i>	—	41	13	41	51	[1 5 1]
<i>z</i>	40 47	40	23	41	51	[1 5 1]
<i>s</i>	—	55	51	56	11	[1 3 1]
<i>w</i>	40 17	39	58	40	36	[1 13 3]
<i>q</i>	58 20	56	57	57	49	[1 7 3]
<i>o</i>	85 38	83	47	84	52	[1 1 3]
<i>v</i>	—	45	45	45	18	[1 11 3]
<i>k</i>	65 3	66	36	65	38	[1 5 3]

Die Annäherung an die beobachteten Zahlen ist eine hinlängliche und die Abweichung, welche noch bleibt, kann nicht in Betracht kommen, wenn man die von Kupffer selbst hervorgehobene Unsicherheit seiner Beobachtungen berücksichtigt. Wenn diese Beobachtungen auch an und für sich nicht den Anspruch auf so große Zuverlässigkeit erheben können, wie man sie sonst bei Krystallmessungen erhält, so können sie doch nicht so ungenau seyn, um in ihnen nicht einen Anhaltspunkt für den Vergleich zu finden, wie er eben angestellt ist.

Hiernach können wir, ungeachtet der geringeren Uebereinstimmung der Zahlen der Zone roo mit den übrigen, und

abgesehen von den in Fig. 6, Taf. II enthaltenen Resultaten, in ihrem Werthe doch nur einen Beweis für die Richtigkeit der berechneten Indizes erblicken.

Bei Betrachtung der Indizes, welche hier für die verschiedenen Flächen des Kupfervitriols ermittelt sind, zeigt sich eine Eigenthümlichkeit, die in derselben Weise bei den von Neumann für die auf rechtwinklige Axen bezogenen Flächen des Axinit gefundenen Zahlen auftritt und deshalb eine kurze Besprechung zu verdienen scheint.

Es war nach Allem zu erwarten, daß das ein- und eingliedrige Verhalten des Kupfervitriols auch bei dem rechtwinkligen Axensysteme gewahrt bleiben und daß jedes der 14 verschiedenen Flächenpaare auch eine besondere durch abweichende Indizes charakterisirte Krystallform repräsentiren würde. Es hat sich aber ergeben, daß den Flächen x und z der Zone $|101|$ die gleichen Indizes 1, 5, 1 in derselben Reihenfolge zukommen, beide Flächenpaare gehören also einer und derselben Form an und sind eine parallelflächige Hemiedrie des Octaëders $[151]$. Diefs auffallende Auftreten einer Hemiedrie ersten Grades an einem Krystalle, für den man das alleinige Auftreten von Hemiedrien zweiten Grades als charakteristisch zu betrachten gewöhnt ist, könnte zu Zweifeln an der Zulässigkeit des gewählten Axensystemes führen, wenn die hier gemachte Beobachtung vereinzelt stände. Vergleicht man aber die Indizes, welche sich für den ebenfalls ein- und eingliedrigen Axinit ergeben, wenn dessen Flächen auf das rechtwinklige Axensystem bezogen werden, so ergibt sich etwas ganz Aehnliches, indem die dort mit r und r' bezeichneten Flächen ebenfalls gleiche Indizes, 1, 7, 1, zeigen, also auch eine zweigliedrige Form bilden.

Berücksichtigt man nun, daß hier beim Kupfervitriol das gewählte rechtwinklige Axensystem sich als das naturgemäße nicht bloß durch die Kleinheit der ermittelten Indizes erweist, sondern auch dadurch, wie das im Folgenden gezeigt wird, daß es den Verwitterungsbeobachtungen genügt, daß also

die Flächen x ($1\bar{5}1$) und z ($\bar{1}51$) in Beziehung auf die Verwitterung gleiche physikalische Bedeutung haben, so kann die Richtigkeit der Beobachtung nicht bezweifelt werden. Der Kupfervitriol und der Axinit erscheinen hiernach also nicht mehr als rein 1- und 1 gliedrige, sondern als 2- und 1 gliedrige Krystalle, und zwar in der allgemeinsten Gestalt, bei denen die Symmetrie zwischen rechts und links noch fehlt, die sonst als charakteristisch für das 2- und 1 gliedrige System gilt.

Ob nun eingliedrige Formen nur in Verbindung mit einer zweigliedrigen auftreten können, ob also ein unsymmetrischer 2 und 1 gliedriger Krystall auch die allgemeinste Krystallgestalt ist, oder ob auch bei rechtwinkligen Axen rein 1- und 1 gliedrige Formen einen Krystallraum umschließen können, muß ein weiteres Studium der 1- und 1 gliedrigen Krystalle entscheiden. Dabei müssen natürlich alle überhaupt beobachteten Flächen in Betracht gezogen werden. Nach den Resultaten bei diesen beiden, bislang als Muster rein 1- und 1 gliedriger, vollständig unsymmetrischer Gebilde betrachteten Krystallen scheint es fast, als ob die symmetriellosen 2- und 1 gliedrigen Krystalle den allgemeinsten Fall der Krystallformen darstellten.

§. 3.

Nachdem in dieser Weise ein rechtwinkliges Axensystem im Kupfervitriol festgestellt war, konnte an eine Benutzung der Verwitterungsbeobachtungen zur Bestimmung des Verwitterungsellipsoïdes gedacht werden. Beobachtet sind, wie schon oben bemerkt ist, die Flecke, welche am Krystalle zwischen den beiden niedrigsten Verwitterungstemperaturen entstehen. Die Methode der Messungen ist hier dieselbe gewesen, wie sie bei den früheren Untersuchungen zur Anwendung gekommen ist. Ausgeführt sind die Beobachtungen mit einem aus der Werkstätte des Hrn. Dr. Meyerstein in Göttingen hervorgegangenen vorzüglichen Mikrometer-Mikroskope von ganz gleicher Einrichtung, wie das früher

benutzte des dortigen physikalischen Kabinetts der Universität. Die Vergrößerung war eine 40 fache ¹⁾).

Von den 14 verschiedenen Flächenpaaren des Kupfervitriols haben nur 9 wirkliche Messungen geliefert und diese auch wieder in sehr verschiedener Zahl. Auf den übrigen haben keine Ellipsen gemessen werden können, weil entweder die Flächen selbst zu selten in gehöriger Ausdehnung am Krystalle auftreten oder weil die etwa beobachteten Figuren zu unvollkommen ausgebildet waren. Zum Theil ist an dem gänzlichen Mangel dieser Beobachtungen und der häufig sehr geringen Zahl auf den ersteren 9 Flächen auch wohl die an verschiedenen Krystallen, namentlich am Kupfervitriol beobachtete Eigenthümlichkeit Schuld, daß einzelne Flächen zum Unterschiede von den anderen auffallend schwieriger und seltener bei der gleichen Temperatur von selbst verwittern. Die erhaltenen Beobachtungen sind jedoch in einer solchen Zahl vorhanden, daß sie für den Nachweis des Verwitterungsgesetzes ausreichen.

Die 9 Formen, auf deren Flächen Messungen ausgeführt werden konnten, sind folgende:

I. Säulenflächen, Flächen der Zone rm , $|001|$.

$$r = [010]$$

$$m = [120]$$

$$n = [210]$$

$$t = [110]$$

$$h = [250]$$

II. Octaëderflächen.

a. Flächen der Zone rp , $|101|$. b. Flächen der Zone rc , $|\bar{3}01|$.

$$p = [111]$$

$$w = [1133]$$

$$s = [131]$$

$$q = [173]$$

Die folgenden Tabellen enthalten die auf den einzelnen Flächen gemessenen Axenverhältnisse der Verwitterungsfi-

1) Die im 125. Bd. dieser Annalen über die Vergrößerung des früher benutzten Mikrometers gemachte Angabe ist dahin zu berichtigen, daß sie auch dort nahezu eine 40 fache gewesen ist.

guren. Die römischen Zahlen über den einzelnen Reihen geben die No. des Krystalls an, an welchem die angegebenen Zahlen ermittelt sind. Mit seltenen Ausnahmen hat jeder untersuchte Krystall nur eine zu Messungen geeignete Fläche geliefert.

1. Säulenflächen r [010].

I	II	III	IV	V	VI
1,776	1,856	1,789	1,824	1,912	1,887
1,794	1,894				
1,868					
VII	VIII	IX	X	XI	XII
1,848	1,862	1,853	1,876	1,847	1,858
Mittel = 1,850.					

2. Säulenflächen m [120].

XIII	XIV	XV	XVI	XVII
2,329	2,409	2,325	2,403	2,321
		2,356	2,360	
			2,346	
Mittel = 2,356				

3. Säulenflächen n [210].

XVIII	XIX
2,542	2,515
2,516	2,492
	2,469

Mittel = 2,506.

4. Säulenflächen t [110].

XX	XXI	XXII
2,397	2,450	2,481
Mittel = 2,443.		

5. Säulenflächen h [250].

XXIII	XXIV
2,200	2,235
	2,160

Mittel = 2,198.

6. Octaëderflächen p [111].

XIX	XXV	XXVI	XXVII	XXVIII
1,490	1,611	1,539	1,528	1,554
	1,568			
XXIX	XXX	XXXI	XXXII	XXXIII
1,501	1,568	1,563	1,533	1,521
		1,501		1,536
		1,473		1,563

Mittel = 1,537.

7. Octaëderflächen s [131].

XII	XXXIV	XXV
1,438	1,417	1,429

Mittel = 1,428.

8. Octaëderflächen w [1133]

An mehreren Krystallen haben Flecke beobachtet werden können, sie erschienen aber sämmtlich so genau kreisförmig, daß die Auffindung der Richtung der verschiedenen Axen und ihre Messung nicht möglich war. Jedenfalls ist das Axenverhältniß sehr nahe der Einheit gleich.

9. Octaëderflächen q [173].

Nur an einem einzigen Krystalle konnte eine Ellipse von tadelloser Form beobachtet und gemessen werden, und diese ergab:

XXXVI
1,293.

Vergleichen wir die mitgetheilten Messungen mit solchen, welche früher bei anderen Krystallen, namentlich beim Eisen-
vitriole erhalten sind, so zeigt sich hier eine geringere Uebereinstimmung der an verschiedenen Krystallexemplaren für dieselbe Fläche ermittelten Werthe der Ellipsenaxen, als dort. An der Messung selbst kann es nicht liegen, denn dieselbe hat hier mit eben der Schärfe und mit der nämlichen Zuverlässigkeit ausgeführt werden können, wie bei jenen Beobachtungen. Der Grund muß vielmehr in

der beim Kupfervitriole weniger vollkommenen Entwicklung der Verwitterungsfiguren liegen. Die Abweichungen sind jedoch nicht so groß, daß man gegen die Anwendung der Mittelzahlen irgend welche Bedenken tragen könnte, so lange es sich hauptsächlich darum handelt, die Existenz des Verwitterungsellipsoïdes und das Zusammenfallen seiner Axen mit den eingeführten rechtwinkligen krystallographischen Axen nachzuweisen. Nur die mit diesen Zahlen ermittelten Werthe der chemischen Axen werden nicht den Anspruch auf Genauigkeit erheben können, wie die z. B. für den Eisenvitriol gefundenen. Für die weitere Berechnung kommen hauptsächlich die Beobachtungen auf den Flächen $r[010]$ und $p[111]$ in Betracht, und gerade diese liegen in hinreichender Anzahl vor. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes müssen für den Hauptzweck der Untersuchung auch die wenigen an anderen Flächen gewonnenen Zahlen genügen.

Das nächste wichtige Resultat, welches die Messung ergeben, ist das schon im Eingange der Abhandlung erwähnte, daß auf sämtlichen Flächen der Zone $|001|$ die eine Ellipsenaxe, und zwar die größere, den Kanten dieser Zone parallel ist. Daraus folgt unmittelbar, daß eine der Axen des Ellipsoïdes mit der Axe dieser Zone zusammenfällt. Hiernach gewinnt die nach den Resultaten bei anderen Krystallsystemen schon sehr wahrscheinliche Annahme des Zusammenfallens des chemischen und krystallographischen Axensystemes noch mehr an Wahrscheinlichkeit und wir können mit größerer Aussicht auf Erfolg die Untersuchung von dem Gesichtspunkte aus weiterführen; daß auch die beiden anderen Ellipsoïdaxen mit den beiden übrigen krystallographischen Axen zusammenfallen. Es würde hiernach eine der beiden horizontalen Axen durch den Pol der Fläche $r(010)$ gehen und die dritte senkrecht zu den beiden ersteren stehen.

Es ist für eine erfolgreiche Durchführung der Untersuchung ganz wesentlich, daß sich ein solcher Angriffspunkt bietet. Denn würden wir darauf angewiesen seyn, allein aus der bekannten gegenseitigen Lage der einzelnen Flächen

und den beobachteten verschiedenen Axenverhältnissen der Ellipsen das Ellipsoid nach Richtung und Gröfse seiner Axen zu bestimmen, so würde diese Aufgabe hier aus denselben Gründen nicht durchgeführt werden können, die es beim Eisenvitriole verhinderten, aus den beobachteten Axenverhältnissen der Ellipsen auf den Octaëderflächen desselben das Ellipsoid zu bestimmen ¹⁾. Abgesehen von dieser Schwierigkeit würden für diesen Zweck weder die Zahl noch die Genauigkeit der verschiedenen Beobachtungen ausgereicht haben. Aus dem letzteren Grunde konnte hier auch nicht daran gedacht werden, unter Berücksichtigung des Zusammenfallens der einen chemischen Axe mit der Axe der Zone $rm\ 001$, die Lage der beiden übrigen Axen allein aus den Beobachtungen auf den Flächen dieser Zone zu bestimmen, was sonst allerdings möglich gewesen wäre.

Wir suchen jetzt das Ellipsoid unter der Voraussetzung zu bestimmen, dafs die Axe c der Axe der Zone $rm\ 001$ und dafs gleichzeitig die Fläche $r\ 010$ der Axenebene ac parallel sey. Bei dieser Annahme giebt die Beobachtung auf (010) das Axenverhältnifs $a:c$ direct, und wir können mit Hülfe dieses Werthes und den auf irgend einer Fläche gemessenen Ellipsenaxen das Verhältnifs $b:c$ berechnen. Mit diesen beiden Werthen läfst sich dann rückwärts das Verhältnifs der Ellipsenaxen auf jeder beliebigen Fläche bestimmen und mit den direct beobachteten Werthen vergleichen. Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist dann ein Beweis für die Existenz des Ellipsoides und für das Zusammenfallen seiner Axen mit den krystallographischen.

Bezeichnen wir mit α, β, γ die Winkel der Normale einer Krystallfläche mit den Axen a, b, c des um den Krystallmittelpunkt beschriebenen Verwitterungsellipsoides und drücken wir a und b durch c aus, setzen also $c=1$, so sind die Quadrate der Axen ρ_1 und ρ_2 der Schnittellipse bestimmt durch die Gleichungen:

1) Diese Annalen Bd. 125, S. 542.

$$\frac{1}{\varrho_1^2} + \frac{1}{\varrho_2^2} = \frac{\sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{\sin^2 \beta}{b^2} + \sin^2 \gamma = m,$$

$$\frac{1}{\varrho_1^2 \varrho_2^2} = \frac{\cos^2 \alpha}{b^2} + \frac{\cos^2 \beta}{a^2} + \frac{\cos^2 \gamma}{a^2 b^2} = n.$$

Wenn ϱ_2 die grössere der beiden Axen ist, so ergibt sich das Axenverhältniss $\frac{\varrho_2}{\varrho_1} = k$ der Schnittellipse aus der Gleichung

$$k^2 = \frac{m + \sqrt{m^2 - 4n}}{m - \sqrt{m^2 - 4n}} \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

Ist von den beiden Axen a und b die Axe a bekannt, und soll mit Hülfe des auf irgend einer Fläche beobachteten Verhältnisses k die zweite Axe b bestimmt werden, so ergibt sich dieselbe aus der Gleichung

$$b^2 = \frac{-q \pm \sqrt{q^2 + 4pr}}{2p} \quad . \quad . \quad . \quad (2),$$

worin p , q und r folgende Bedeutung haben:

$$p = (\sin^2 \alpha + a^2 \sin^2 \gamma)^2 - \left(\frac{k^2 + 1}{k}\right)^2 a^2 \cos^2 \beta,$$

$$q = 2 a^2 \sin^2 \beta (\sin^2 \alpha + a^2 \sin^2 \gamma) - \left(\frac{k^2 + 1}{k}\right)^2 \cdot a^2 \cdot (a^2 \cos^2 \alpha + \cos^2 \gamma),$$

$$r = -a^4 \sin^4 \beta.$$

Das Axenverhältniss der Ellipsen auf den Flächen r [0 1 0] giebt direct das Verhältniss $c : a = 1,850$, also wenn $c = 1$ gesetzt wird

$$a = 0,5403.$$

Um mit Hülfe dieses Werthes aus Gleichung (2) die Axe b zu bestimmen, wird am Besten die Beobachtung von $k = 1,537$ auf den Flächen p [1 1 1] benutzt, weil die Beobachtungen auf diesen Flächen, nächst denen auf r , [0 1 0] am zahlreichsten vorliegen. Es ergibt sich dann

$$b = 0,3963.$$

Die Axen des so bestimmten Ellipsoids sind also:

$$a : b : c = 0,5403 : 0,3963 : 1.$$

Ein Vergleich mit den gewählten Parametern des Krystalls, also den Abschnitten der Flächen p , [1 1 1] von den Axen, zeigt, dass hier ebenso wie beim Eisenvitriole und

dem Zinkvitriole und anderen Krystallen dem Verwitterungsgesetze entsprechend die kleinere chemische Axe mit der größeren kristallographischen zusammenfällt.

Wird nun weiter mit den ermittelten Axen a , b und c nach Gleichung (1) das Axenverhältniß k für die Schnitte dieses Verwitterungsellipsoides mit den übrigen 7 Flächen berechnet, auf welchen Beobachtungen angestellt sind, so ergeben sich die folgenden Resultate:

	Beobachtet.	Berechnet.
r [0 1 0]	1,850	(1,850)
m [1 2 0]	2,356	2,306
n [2 1 0]	2,506	2,504
t [1 1 0]	2,443	2,449
h [2 5 0]	2,198	2,242
p [1 1 1]	1,537	(1,537)
s [1 3 1]	1,428	1,457
w [1 13 3]	kreisförmig	1,102
q [1 7 3]	1,293	1,236.

Ein Vergleich der berechneten Zahlen mit den direct beobachteten ergibt eine Uebereinstimmung, wie sie unter den Verhältnissen, die hier in Betracht kommen, nicht größer erwartet werden kann. Die Berechnung ist unter der Voraussetzung ausgeführt, daß die Verwitterungsoberfläche ein Ellipsoid sey, und die Gleichung eines Ellipsoides ist der Rechnung zu Grunde gelegt; ferner ist für das Ellipsoid eine bestimmte Lage angenommen. Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist also ein Beweis für die Richtigkeit der gemachten Voraussetzungen. Es existirt demnach beim Kupfervitriol ebenfalls ein Verwitterungsellipsoid und ebenso, da das bei der letzten Rechnung eingeführte rechtwinklige Axensystem das vorher bestimmte kristallographische ist, fällt auch hier im 1- und 1 gliedrigen Systeme das Axensystem der Verwitterung mit dem rechtwinkligen kristallographischen in derselben Weise zusammen, wie das für die übrigen Krystallsysteme nachgewiesen ist. Danach muß nun auch die weitere Annahme gerecht-

fertigt erscheinen, daß das hier bezeichnete rechtwinklige Axensystem wirklich das naturgemäße des Kupfervitriols ist.

Nach den Untersuchungen über die Verwitterung steht dieselbe mit der Krystallbildung im engsten Zusammenhange, indem sie gerade als das Entgegengesetzte zu betrachten ist. Wenn also die eine Erscheinung auf ein rechtwinkliges Axensystem bezogen werden kann, so muß dasselbe auch von der anderen gelten. Die Größe der Indizes einzelner Flächen hat bei den niedrigen Werthen der übrigen mit Rücksicht auf die sehr große Zahl verschiedener Flächenarten nichts Auffallendes. Jedenfalls kann die größere Einfachheit der Flächenzeichen bei Einführung schiefer Axen kein Grund seyn, diese für mehr in der Natur begründet als die rechtwinkligen Axen zu halten, da bei einer größeren Zahl verfügbarer Constanten, wie sie schiefe Axen bieten, die größere Einfachheit der Zeichen eine unmittelbare Folge ist.

§. 4.

Nach den Resultaten der Verwitterungsbeobachtungen an Krystallen sämtlicher Krystallsysteme ist die allgemeine Bedeutung des chemischen Axensystemes nicht zu verkennen. Es gewährt für die große Klasse der wasserhaltigen krystallisirten Körper die Mittel, das natürliche krystallographische Axensystem auch in den bisher schwierigsten Fällen der völligen krystallographischen Unsymmetrie festzustellen. Diefes scheint um so wichtiger zu seyn, als bisher eine directe Beobachtung dieses Axensystemes, wie es jetzt die Anschauung der Verwitterungsellipsen giebt, nicht möglich war. Das Axensystem der Verwitterung ist bis jetzt gleichzeitig das einzige der verschiedenen physikalischen Axensysteme, welches sich am Krystall selbst direct beobachten läßt, wenn man davon absieht, daß ein solches für die Krystalle mit voller Symmetrie auch äußerlich angezeigt ist.

Die Bedeutung des chemischen Axensystemes für krystallisirte Körper ohne Ausnahme legt es nahe, einen Vergleich anzustellen zwischen diesem und den verschiedenen anderen bis jetzt beobachteten physikalischen Axensystemen,

um gewisse Beziehungen unter denselben, eine etwaige Abhängigkeit derselben von einem der Axensysteme ausfindig zu machen, deren Existenz durch eine Betrachtung der verschiedenen Erscheinungen an Krystallen und der Art ihrer Vertheilung wahrscheinlich gemacht ist. Man hat für eine Reihe verschiedener physikalischer Erscheinungen an Krystallen beobachtet, daß eine jede sich auf ein rechtwinkliges Axensystem beziehen läßt, von dem die Symmetrie ihrer Vertheilung um den Mittelpunkt des Krystalles abhängig ist. Diese Erscheinungen sind die der Fortpflanzung des Lichtes, der Ausdehnung durch die Wärme, die der Kohäsion, des Magnetismus bez. Diamagnetismus, der Leitungsfähigkeit für Wärme, Elektrizität, Schall und endlich auch die der Krystallform und der Verwitterung. Zum Theil fallen diese Systeme zusammen, zum Theil gruppiren sie sich so, daß man mehrere, mindestens zwei, verschiedene Axensysteme anzunehmen hat, von denen ein jedes die Symmetrie der Vertheilung mehrerer Erscheinungen bedingt.

Für den Gips und den Feldspath hat Ångström¹⁾ in einer Zusammenstellung die Lage dieser Axen angegeben und den Winkel bezeichnet, welchen eine derselben beim Gips mit der Richtung des faserigen Blätterdurchganges, beim Feldspath mit der schiefen Basis bildet:

	Gips	Feldspath
Mittellinie der optischen Axen . . .	14°	4°
Kleinste Ausdehnung durch die Wärme	12	—
Größte Härte	14	4°,1
Magnetische Anziehung	14	4,1? Diam.
Größtes Leistungsvermögen für Wärme	50	60
Größte Elasticitätsaxe in akustischer Hinsicht	53	63
Kleinste Leistungsvermögen für Elek- tricität	62	63 +

1) Ångström, *mémoire sur la polarisation rectiligne et la double réfraction des cristaux à trois axes obliques*, Upsal 1849, (Auszug aus den *actis regiae societatis Upsulensis*); Liebig und Kopp, Jahresbericht, 1852, S. 151.

Nicht alle diese Axensysteme haben eine absolut feste Lage, ihre Richtung hängt vielmehr wesentlich von der Temperatur des Krystalles ab, bei welcher sie beobachtet werden. Bestimmt nachgewiesen ist dies von den optischen Elasticitätsaxen des Gipses durch Neumann ¹⁾ und von den Axen der Wärmeleitung des Gipses durch Ångström ²⁾. Die Beobachtungen Herschel's und Brewster's ³⁾ am Glauberit über die Verschiedenheit des Winkels der optischen Axen für verschiedenfarbige Strahlen, seine Abhängigkeit von der Temperatur und die Fortbewegung der zusammengefallenen optischen Axen in einer zu der früheren senkrechten Ebene, wenn eine weitere Temperaturerhöhung stattfindet; ferner die Angaben Des Cloiseaux' ⁴⁾ über die Veränderung des Winkels der optischen Axen mit steigender Temperatur beim Feldspath, Cymophan und Brookit lassen vermuthen, daß bei den genannten Krystallen eine Aenderung der Lage der optischen Elasticitätsaxen ebenso stattfindet, wie beim Gips, obwohl irgend welche bestimmte Angaben hierüber noch nicht vorliegen.

Nach Ångström sind die Axen der Wärmeleitung des Gipses auf der glatten Fläche $\frac{a}{b} = 1,22$. Die Neigung von a gegen die Richtung des faserigen Blätterdurchganges ist aber verschieden, je nachdem die Ångström'sche Beobachtung mit einem Ueberzuge von einer dünnen Eisschicht, mit einem Wachüberzuge oder durch Erhitzen bis zum Weißwerden der Gypsplatte, also bis zur eintretenden Verwitterung angestellt wird. Es ergab sich dem entsprechend die Neigung

für die Isotherme von $0^{\circ} \dots = 46^{\circ}$

„ „ „ „ „ $68 \dots = 49$

bei der Zersetzung des Gipses $= 55$

Ångström bemerkt hiefzu, daß das Wärmeleitungs-

1) Diese Ann. Bd. 35.

2) A. a. O.

3) Diese Ann. Bd. 21.

4) Diese Ann. Bd. 119.

vermögen sich am Meisten nach der Krystallform richte und daß die Richtung der Blätterdurchgänge die Richtung der größten Härte und der kleinsten Ausdehnung, in gewissem Grade auch die Elasticität des Aethers bestimmen.

Es bieten diese Resultate einen sehr schätzenswerthen Beitrag für die Untersuchung der Frage nach dem inneren Zusammenhange der verschiedenen Axensysteme und sie werden seiner Zeit mit Erfolg benutzt werden können. Neben dem Nachweise einer großen Reihe verschiedener Axensysteme muß es von besonderer Bedeutung erscheinen, daß die Abhängigkeit mehrerer derselben von der Temperatur festgestellt ist, indem dadurch ein neuer Anhaltspunkt für die weitere Untersuchung gewonnen ist.

Eines der verschiedenen physikalischen Axensysteme, das thermische, welches die Dilatationen eines Krystalles bei einer durchweg gleichen Temperaturänderung oder, was auf dasselbe hinauskommt, bei überall gleichmäßiger Veränderung des äußeren Druckes bestimmt, kann seinem Begriffe nach nicht von der Temperatur abhängen, es muß vielmehr eine feste Lage haben. Drücken wir dies in anderer Weise aus, so will das sagen, daß alle die Krystalltheilchen, welche sich bei einer bestimmten Temperatur oder bei einem bestimmten äußeren Drucke auf den durch die thermischen Axen bezeichneten Linien befinden, noch auf denselben Linien liegen, auch wenn die Temperatur oder der äußere Druck sich verändert haben. Alle übrigen geradlinigen Punktreihen, welche sich im Durchschnittspunkte der thermischen Axen kreuzen, bleiben als solche zwar auch nach der Temperatur- und Druckänderung bestehen, haben aber ihre Richtung geändert.

Bei den durch drei rechtwinklige Ebenen symmetrisch theilbaren Krystallen fallen die thermischen Axen mit den Durchschnitten dieser Ebenen, den drei rechtwinkligen Krystallaxen zusammen, also auch mit den chemischen Axen. Alle drei Axensysteme bestimmen die symmetrische Anordnung von Erscheinungen an Krystallen, die in unmittelbarer Beziehung zum Baue der Krystalle stehen, also die

Veränderung der gegenseitigen Lage der ponderablen Krystalltheile durch die Wärme, die Anordnung der Theile bei der Bildung der Krystalle und endlich auch die Lostrennung einer Art der Bestandtheile, die bei der Bildung der Krystalle in Folge der Wechselwirkung zwischen ihnen und den übrigen Bestandtheilen nach einem bestimmten Gesetze regelmäßig durch die ganze Masse vertheilt sind. Wir sind hiernach wohl zu der Annahme berechtigt, daß bei diesen Krystallsystemen auch das krystallographische und das chemische rechtwinklige Axensystem ebenso wenig von der Temperatur abhängen, wie das thermische, daß sie mit diesem also identisch sind.

Eine weitere Frage würde nun die seyn nach dem gegenseitigen Verhalten dieser drei Axensysteme bei Krystallen der übrigen Systeme, deren Flächencomplex direct nicht durch drei rechtwinklige Ebenen symmetrisch getheilt werden kann. Die Frage bleibt gegenstandslos, wenn wir die Krystalle dieser Systeme ebenso als holoëdrische Gestalten betrachten, wie die der ersteren Systeme, weil dann eine volle krystallographische Symmetrie nicht möglich ist. Benutzen wir aber die Resultate, zu welchen die Verwitterungsbeobachtungen geführt haben und wonach die zweigliedrigen und eingliedrigen Formen als Hemiedrien des ersten, bezüglich des zweiten Grades angesehen werden können und daß die chemischen Axen bei diesen Krystallen die Richtungen sind, welche die Symmetrie der angenommenen, ideellen holoëdrischen Gestalten der wirklich vorhandenen Hemiedrien bestimmen und sie nach krystallographischen Grundsätzen als sehr wahrscheinlich und wirklich naturgemäß erscheinen lassen, so steht der Untersuchung in dem angedeuteten Sinne Nichts entgegen.

Nehmen wir hiernach an, daß die krystallographischen Axen dieser Systeme, des 2- und 1gliedrigen, und des 1- und 1gliedrigen, wirklich vorhanden sind, wie bei den übrigen Systemen, und mit den zweifellos gefundenen chemischen Axen identisch sind, so ist damit die krystallographische Symmetrie bestimmt und es müssen dann mit diesen Axen

auch die thermischen Axen zusammenfallen, da ihre Lage durch die krystallographische Symmetrie festgestellt wird. Diese müssen ihrem Begriffe nach auch hier eine unveränderliche, von der Temperatur unabhängige Lage haben und ebenso müssen dann auch, aus den angeführten Gründen, die krystallographischen und chemischen Axen von der Temperatur unabhängig seyn.

Für das 2- und 1gliedrige Krystallsystem hat sich bei dem Gypse diese Ansicht bereits bestätigt gefunden, soweit sie die Beziehung zwischen dem thermischen und dem krystallographischen Axensysteme betrifft; das Axensystem der Verwitterung ist für diesen Krystall noch nicht bestimmt. ¹⁾ Nach Neumann's Untersuchungen ²⁾ ist das thermische Axensystem des Gypses gleichzeitig seyn rechtwinkliges krystallographisches, da die zahlreichen Flächen auf das nach Mitscherlich's Beobachtungen bestimmte thermische Axensystem bezogen sehr einfache Zeichen erhalten. Dieselben sind, als Indizes geschrieben, folgende:

$f = [111]$	$n = [832]$
$M = [101]$	$T = [401]$
$o = [121]$	$x = [431]$
$r = [131]$	$s = [892]$
$l = [238]$	$u = [634]$
$k = [298]$	$w = [614]$
$v = [535]$	$E = [302]$

Beim 2- und 1gliedrigen Eisenvitriol fehlt die Bestimmung der thermischen Axen, dagegen sind die der Verwitterung bestimmt ³⁾, sie fallen mit den krystallographischen Axen zusammen. Seine Flächen auf diese Axen bezogen erhalten die sehr einfachen Indizes:

1) Beobachtungen, welche im Laufe des vorigen Jahres nach dem Abschlusse der in vorliegender Abhandlung mitgetheilten Versuche an verwitterten Gypskrystallen angestellt sind, haben die Ansicht bestätigt, daß die Verwitterungsaxen mit dem thermischen und dem im Folgenden erwähnten rechtwinkligen krystallographischen Axensysteme des Gypses zusammenfallen. — Proskau, 5. März 1868.

2) A. a. O.

3) Diese Annalen Bd. 125.

[1 1 1]	[1 0 4]
[1 2 4]	[1 0 2]
[1 2 2]	[9 0 4]
[0 2 3]	[0 1 0]
[1 0 1]	[0 0 1]

Diese beiden Fälle sprechen wechselseitig für das Zusammenfallen der thermischen, krystallographischen und chemischen Axen im 2- und 1gliedrigen Systeme.

Für das 1- und 1gliedrige Krystallsystem liegt nur die im Vorhergehenden mitgetheilte Beobachtung am Kupfervitriole vor. Danach kann das Zusammenfallen des krystallographischen Axensystems mit dem der Verwitterung in keiner Weise bezweifelt werden, und aus den angeführten Gründen werden wir auch hier zu der Annahme berechtigt seyn, daß das thermische Axensystem ebenfalls mit den beiden genannten zusammenfällt. Eine directe Beobachtung des thermischen Axensystemes wird hier zwar erst die endgültige Entscheidung geben können. Die Beobachtung wird aber, abgesehen von den Schwierigkeiten, welche das Krystallsystem bietet, mit bedeutenderen Schwierigkeiten verbunden seyn, als bei irgend einem anderen Krystalle, namentlich weil die Temperaturgränzen, innerhalb welcher der Kupfervitriol ungeändert bleibt, beträchtlich kleiner sind, als zu solchen Messungen wünschenswerth ist.

Vielleicht wird man aber im Stande seyn, durch die Beobachtung anderer Erscheinungen an den eingliedrigen Krystallen, speciell am Kupfervitriol, eine weitere Bestätigung dieser Ansicht zu gewinnen, wenn auch nicht direct, so doch zunächst indirect wenigstens in der Weise, daß die Bedeutung der drei Axenebenen, welche durch die Verwitterungsbeobachtungen festgestellt sind, außer Zweifel gesetzt wird für die Erscheinungen, für welche sie bei anderen Krystallsystemen eine Bedeutung haben. Es sind diess die optischen Erscheinungen und die der Wärmeleitung. Bei den regulären, 4 gliedrigen, 2- und 2 gliedrigen und 6 gliedrigen Krystallen fallen die Axen der Wärmeleitung und die optischen Elasticitätsaxen mit den Krystallaxen zusammen. Bei den 2- und 1 gliedrigen Krystallen fällt die Ebene der optischen Axen

mit der Symmetrieebene zusammen oder sie steht senkrecht dazu, und eine Axe der Wärmeleitung fällt entweder mit der Symmetriearxe zusammen oder liegt in der Ebene der Symmetrie. Nach den Beobachtungen am Gips und am Eisenvitriole ist aber die Symmetrieebene gleichzeitig eine der drei rechtwinkligen krystallographischen Ebenen, für das 2- und 1 gliedrige System hängt also die Lage der optischen Axen und die der isothermen Oberfläche in gewisser Weise von den drei rechtwinkligen krystallographischen Axen ab.

Es wäre interessant und für die Entscheidung der vorliegenden Frage wichtig, wenn wenigstens diese Beziehung zwischen den genannten Axensystemen auch für das 1- und 1 gliedrige Krystallsystem festgestellt werden könnte, die Bedeutung der durch die Verwitterungsversuche, durch rein krystallographische Betrachtungen oder durch Bestimmung der thermischen Axen festgestellten rechtwinkligen Axen würde dadurch zweifelloser hervortreten. Die Ausführung der Wärmeleitungsversuche bietet verhältnißmäßig geringe Schwierigkeit und ebenso wird bei vielen Krystallen auch die Lage der optischen Axen ohne wesentliche Schwierigkeiten festgestellt werden können. Nach einzelnen vorliegenden Versuchen an eingliedrigen Krystallen verspricht die Untersuchung nach dieser Richtung von Erfolg zu seyn. Nach Haidinger's Beobachtungen am Axinit¹⁾ steht die Ebene seiner optischen Axen senkrecht zu der Kante der beiden Flächen *M* und *P*, welche einer der von Neumann²⁾ bestimmten drei rechtwinkligen krystallographischen Axen parallel ist, fällt also mit einer der drei Axenebenen zusammen. In ähnlicher Weise scheint beim Kupfervitriol die Ebene der optischen Axen zu einer der im Vorhergehenden festgestellten drei rechtwinkligen Ebenen senkrecht zu stehen, also eine der drei optischen Elasticitätsaxen in einer der drei rechtwinkligen krystallographischen Ebenen zu liegen.

1) Diese Ann. Bd. 63.

2) Diese Ann. Bd. 4.

Nach Beer's Angaben ¹⁾ steht die Ebene der optischen Axen beim Kupfervitriol ungefähr senkrecht zu der Fläche ($\bar{1}11$) und geht fast parallel der Kante zwischen ($\bar{1}11$) und ($\bar{1}10$), mit der auch die eine optische Axe fast parallel ist. Vorläufige Beobachtungen an Platten, von denen die eine senkrecht zur Axe der Zone 110 , also senkrecht zur Kante zwischen ($\bar{1}11$) und ($\bar{1}10$), die andere parallel (010) geschliffen war, haben gezeigt, daß die Resultate in der That nur angenäherte seyn können. Die Beobachtungen sprechen weit mehr dafür, daß die Ebene der optischen Axen zwar nahezu senkrecht zur Fläche ($\bar{1}11$), aber auch senkrecht zur Fläche (010), also auch zur Axenebene ab ist und demnach durch die Axe b geht.

Vorläufige Beobachtungen über die Lage des Ellipsoïdes der Wärmeleitung haben zunächst gezeigt, daß sie von der des Verwitterungsellipsoïdes abweicht. Untersucht sind in dieser Beziehung, nach der etwas veränderten Methode Sénarmont's, die Flächen ($\bar{2}\bar{1}0$), ($\bar{1}11$) und ($0\bar{1}0$). Auf der ersteren liegt die in einem Gemisch aus Wachs und Kokusöl bei einer Schmelztemperatur von $52^{\circ},5$ erzeugte elliptische Isotherme so, daß die große Ellipsenaxe mit der Kante von ($\bar{2}\bar{1}0$) und ($\bar{1}10$) einen Winkel von etwa 20° einschließt, und bei der in Fig 4, Taf. II gewählten Stellung des Krystalles von unten rechts nach oben links gerichtet ist. Auf der Fläche ($\bar{1}11$) weicht die Lage der Isotherme gleichfalls beträchtlich von der der Verwitterungsellipse ab, ihre große Axe ist von vorne rechts, nach hinten links gerichtet und bildet mit der Kante zwischen ($\bar{1}11$) und ($\bar{2}\bar{1}0$) einen Winkel von etwa 13° , während der Winkel zwischen derselben Kante und der entsprechenden Axe der Verwitterungsellipse etwa 34° beträgt. Das Axenverhältniß auf ($\bar{2}\bar{1}0$) ist etwa 1,25, auf ($\bar{1}11$) etwa 1,15.

Die Richtung der großen Ellipsenaxe auf der zu (010) unter einem von 90° um nur 10° abweichenden Winkel

1) Beer, Einl. in d. höh. Optik S. 397.

geneigten Fläche ($\bar{2}10$) deutet darauf hin, daß eine der drei Wärmeleitungsaxen mit der chemischen Axe a zusammenfällt; die Lage der Isotherme auf ($\bar{1}11$) spricht gleichfalls für diese Annahme. Sie wird zweifellos bestätigt durch die Beobachtung der Isotherme auf ($0\bar{1}0$), deren Axenverhältniß sich zu etwa 1,10 ergibt, und deren große Axe sich genau parallel der Axe der Zone $|001|$ also der Kante zwischen ($0\bar{1}0$) und ($\bar{1}\bar{2}0$) erweist.

Hiernach fällt die mittlere Axe der isothermen Oberfläche zusammen mit der chemischen Axe a , die beiden anderen liegen in der Ebene bc und zwar so, daß die größte Axe zwischen $+c$ und $-b$, die kleinste zwischen $+c$ und $+b$ fällt. Es sind also die drei rechtwinkligen Axenebenen des Verwitterungsellipsoïdes für die symmetrische Vertheilung der Eigenschaft der Wärmeleitung maßgebend, wie für die Vertheilung der optischen Eigenschaften des Kupfervitriols. Der Unterschied ist nur der, daß hier ein wirkliches Zusammenfallen zweier Axen vorliegt, während bei Betrachtung der optischen Erscheinungen sich nur ergeben hat, daß eine der optischen Elasticitäts-Axen in einer der drei rechtwinkligen Axenebenen liegt.

Jedenfalls geht aus diesen Versuchen hervor, daß die Ebenen der drei rechtwinkligen Krystallaxen auch für das 1- und 1gliedrige Krystallsystem von Bedeutung für die Vertheilung zweier anderer wichtiger Eigenschaften der Krystalle sind. Die genauere Feststellung der Größe und Richtung der Axen der optischen Elasticität und der Wärmeleitung muß weiteren speciellen Untersuchungen vorbehalten bleiben. Die Resultate werden dann nicht allein an sich einen interessanten weiteren Beitrag zu unseren Kenntnissen von der Physik der Krystalle liefern, sondern auch das Material vermehren, dessen Benutzung uns einst in den Stand setzen wird, die unverkennbare Abhängigkeit der verschiedenen physikalischen Axensysteme von dem der rechtwinkligen krystallographischen Axen festzustellen.

Proskau, Juli 1867.

III. *Experimental-Untersuchungen über einige Eigenschaften des mit seinen Fasern parallel oder transversal durchschnittenen Holzes;* *von Dr. E. Villari,*

Professor der Physik am Kgl.-Technischen Institut in Florenz.

Es ist längst bekannt, daß alle Substanzen, welche verschiedene Elasticitätsaxen besitzen, je nach diesen letzteren, Modificationen ihrer physischen Eigenschaften aufweisen. So sind bei denjenigen Krystallen, welche verschiedene Elasticitätsaxen besitzen, je nach diesen, die optischen Eigenschaften verschieden. Sénarmont¹⁾ bewies sogar, daß die Krystalle je nach den verschiedenen Axen verschiedene Wärmeleitungsfähigkeit besitzen, weshalb die thermischen Oberflächen bei diesen Krystallen aus mehr oder weniger platten Ellipsoiden bestehen, je nach den Axen des Krystalles. Savart²⁾ schloß, nachdem er in verschiedenen Richtungen geschnittene Scheiben von Bergkrystall vibriren liefs, aus den entstandenen Klangfiguren, daß der Bergkrystall, seiner Elasticität nach, als ein Körper zu betrachten sey, dessen Fasern parallel mit seiner Axe laufen. Endlich haben Mitscherlich³⁾ und nach ihm Pfaff⁴⁾ und noch mehrere Andere bewiesen, daß in den Krystallen die Ausdehnungs-Coëfficienten je nach den verschiedenen Axen verschieden sind, und daß man in einigen Fällen bei Erhitzung statt einer Ausdehnung eine Zusammenziehung beobachtet.

Diese Thatsachen bestätigen zur Gentige, daß alle physischen Eigenschaften der Körper dermaassen unter sich zu-

1) De Sénarmont *Annales de Chim. et de Phys.* III. Sér., T. XXI et XXII.

2) Savart *Annales de Chim. et de Phys.* 2. Sér. T. XL, p. 113 und vergleiche auch Daguin, *Traité de Phys.* T. I, p. 619.

3) Mitscherlich, Pogg. Ann. Bd. I, X, XLI und vergleiche Wüllner *Experimental-Physik* Bd. II, S. 36.

4) Pfaff, Pogg. Ann. Bd. CIV und CVII.

sammenhängen, daß eine derselben keine Veränderung erleiden kann, ohne daß nicht auch die anderen mehr oder weniger modificirt werden. Weil nun also im Holze, wie im Allgemeinen in allen fibrösen Substanzen, sehr verschiedene Elasticitäts-Axen existiren, war es natürlich aus diesen auf eine Verschiedenheit bei den anderen physischen Eigenschaften derselben fibrösen Substanzen zu schließen:

In der That haben De la Rive und Decandolle,¹⁾ und später Knoblauch²⁾ mittels der De Sénarmont'schen Methode bewiesen, daß das Holz in der Richtung seiner Fasern die Wärme besser leitet als in der darauf senkrechten Richtung. Der Unterschied der Leitungsfähigkeit wäre nach Knoblauch in den wenig compacten Hölzern am größten; bei Pappel und Linde würde sich das Verhältniß wie 1:1,80 stellen, während es in den compacteren Hölzern abnähme, wie beim Buchsbaum, wo es sich wie 1:1,25 verhält. Savart fand außerdem, nachdem er drei Brettchen von gleichem Holze, von denen eins parallel mit den Fasern, das zweite senkrecht auf diesen und parallel mit den hölzernen Schichten, das dritte senkrecht auf diesen geschnitten war, hatte fibriren lassen, daß der höchste Ton und mithin auch die größte Elasticität dem ersten dieser Brettchen, die kleinste aber dem zweiten angehört.

Außer den genannten, wurden so viel ich weiß, keine weiteren Versuche mit den Hölzern angestellt, welche darauf ausgingen, zu untersuchen, ob sich in ihnen noch andere Differenzen der physischen Eigenschaften nach ihren verschiedenen Richtungen zeigen würden. Ich unternahm daher eine solche Untersuchung, und da ich mit verschiedenartigen, bald in der Richtung der Fasern, bald senkrecht auf diesen geschnittenen Holzstäben experimentirte, will ich in diesem Aufsätze die erhaltenen Resultate mittheilen, sowohl was den Coëfficienten der Ausdehnung, welche bald durch Wärme,

1) De la Rive et Decandolle, *Bibliothèque universelle de Genève*, T. XXXIX

2) Knoblauch, Pogg. Ann. Bd. CV, vergleiche Wüllner, Physik Bd. II S. 424.

Poggendorff's Annal. Bd. CXXXIII.

bald durch Einsaugung von Wasser erzeugt wird, anbetrifft, als auch in Bezug auf die Leitungsfähigkeit der Hölzer für die Elektrizität.

1. Coëfficient der durch Wärme erzeugten Ausdehnung.

Um den Ausdehnungs-Coëfficienten des Holzes zu bestimmen, habe ich verschiedene Apparate angewandt, und bin dann bei einem stehen geblieben, welcher einige Aehnlichkeit mit dem von Pfaff¹⁾ beim Untersuchen der Ausdehnung der Krystalle angewandten hat, von dem er jedoch durch mehr Modificationen, die ich hier anführen will, verschieden war.

Dieser Apparat wird durch Fig. 1, Taf. III dargestellt, und ist auf folgende Art construirt. Auf einer grossen, sehr starken Holzbank *AA* sind zwei Eisenstäbe *aa'* mit viereckiger, 50 Centimeter langer und 27^{mm} breiter Basis²⁾, 25 Centim. über den Rand der Bank reichend, festgeschraubt. Auf dem vorderen Ende des Stabes *a'* erhebt sich ein zweiter, mit Schrauben befestigter Eisenstab *b* mit viereckiger Basis, der 25 Centim. lang ist, und einen kleinen Ringschieber *c* trägt, den man mittelst einer Schraube in verschiedener Höhe befestigen kann. Auf dem äusseren Ende des anderen Stabes *a* und zwar mitteltst zweier Glasplatten mit glatten und parallelen Oberflächen, von denen jede 15^{mm} hoch ist, wird der Ofen *S* gestützt, welcher durch Druck-Schrauben *v* festgehalten wird.

Der Ofen ist von Messing, 14 Centim. hoch und 10 Centim. im Durchmesser und besteht aus einem äusseren cylinderartigen Mantel *S* und einem inneren viereckigen *s* mit an jeder Seite 20^{mm} langer Basis. Beide sind am oberen und unteren Boden des Ofens derartig geschlossen, dass zwischen ihnen ein ringförmiger vollständig geschlossener Raum *Ss* bleibt. Die beiden Böden sind in der Mitte mit Oeffnungen versehen, so dass man in sie die zu prüfenden

1) Pfaff, l. c.

2) In der Zeichnung sind die zwei Stangen *aa'* aus Versehen viel breiter gezeichnet, als sie es in Wirklichkeit waren.

Holzstäbe stecken kann. Diese Stäbe, welche einige Centim. kürzer als die Röhre sind, werden von dieser vollständig umschlossen, stehen aber frei, da sie von einem Stücke Glas, welches sich auf den Eisenstab stützt und 7 bis 8^{mm} ¹⁾ in die Röhre eindringt, gehalten werden. Da nun das Glas ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, erhitzt sich durch dieses der Eisenstab nicht, auf den es sich stützt; auch verändert es, da sein Ausdehnungsvermögen sehr gering ist, nicht merklich die Ausdehnungs-Effecte der zu untersuchenden Substanzen, wodurch kleine Correctionen nöthig werden würden ²⁾. Ein ungefähr 1 Meter langer Zeiger *i'* wird durch einen, in *i*, wo er sich mit einer sehr schmalen abgerundeten Fläche auf das Holz stützt, gekrümmten Glasstab gebildet. An das andere Ende *i* ist eine nach unten gewandte Holzspitze befestigt, welche durch ein Kathetometer beobachtet wird. Auf dem Zeiger, und zwar $\frac{1}{10}$ seiner Länge vom Ende *i* abstehend, ist ein olivenförmiger Messingreif angebracht, welche normal gegen seine Axe und die des Zeigers eine den an Waagebalken ähnliche Stahlschneide hält, welche letztere sich auf die darunter stehende bewegliche Schleife in der Art stützt, daß der Zeiger fast ohne alle Reibung um die Schärfe der Stahlschneide gedreht werden kann.

- 1) Diese Glasstücke sind Scheiben mit ebenen und parallelen Flächen von etwa 15^{mm} Dicke, welche auf den, den Ofen tragenden Eisenstäben liegen; der mittlere trägt außer der 15^{mm} dicken noch eine 8^{mm} dicke Scheibe, welche ganz in das innere Rohr des Ofens eindringt, und so von unten die innere Oeffnung des Ofens schließt, um Luftströme, welche die zu prüfenden Körper abkühlen könnten, abzuhalten.
- 2) Ich mache hier darauf aufmerksam, daß, als ich einmal den Ofen auf eine 8^{mm} dicke auf dem Eisenstab befestigte Glasplatte gestellt hatte, die Versuchsergebnisse sehr ungenau waren. Die Ursache davon war, daß die Glasplatte, sich erst auf der dem Ofen zugekehrten Seite (wenn auch durch mehrere Flanell-Schichten davon getrennt) erhitzend, aber auf der anderen Seite fast gar keine Wärme annehmend, der geringen Leitungsfähigkeit des Glases wegen sich krümmte, wie es eine Compensations-Platte gethan haben würde, und so Irrthümer herbeiführte, welche je nach der Schnelligkeit mit der der Apparat erwärmt wurde, größer oder geringer waren. Aus diesen Gründen befestigte ich den Ofen in der angegebenen Art.

Die Schneide, die Spitze, die sich auf den zu untersuchenden Körper stützt, und die Holzspitze *i'* stehen so auf dem Zeiger, daß alle drei sich in der Richtung einer geraden Linie befinden. Das Eisengewicht *p*, durch einen Faden, an dem Zeiger befestigt, dient dazu, diesen in horizontaler Lage und gegen den in dem Ofen befindlichen Körper drückend, zu erhalten.

Bei dem von Pfaff zur Messung der Ausdehnung der Krystalle angewandten Apparate war der Zeiger in einer auf Metall-Küfchen drehbaren Axe angebracht, und an dem Gewichte *p* war eine Stahlfeder, welche auf den kurzen Arm des Zeigers drückte. Diese konnte jedoch durch die dadurch hervorgebrachte Reibung Anlaß zu Irrthümern geben, wie ich aus einigen vorläufigen Versuchen ersehen hatte, weshalb ich den Apparat in der angegebenen Art modificirte.

Um nun die Erwärmung der dem Ofen nahe stehenden Theile des Apparats zu verhindern¹⁾, belegte ich diesen von außen mit mehreren Schichten Flanell. Außerdem war der Eisenstab *b* bis zum Schieber *o* mit einer Glasröhre umgeben, welche mit fortwährend erneuertem Wasser gefüllt wurde, welches sich durch den Gummischlauch *d* in das Glasrohr, und, nachdem dieses gefüllt war, über den horizontalen Stab *a'* ergoß. Ein zweiter Gummischlauch *d* führte das Wasser auf den Stab *a* nahe dem Ofen und benäufte einen Theil des Stabes, welcher durch zwei dicke Wachsränder und eine das Spritzen des Wassers auf die nahe stehenden Theile verhindernde Weisblech-Einfassung begrenzt war. Das Wasser floß darauf in ein unmittelbar unter dem Apparate stehendes Gefäß.

Die Verlängerungen des zu prüfenden Gegenstandes wurden nach den Excursionen des äußeren Endes *i'* des Zeigers beurtheilt, und durch ein ausgezeichnetes, von Perreaux verfertigtes Kathetometer gemessen. Das Kathetometer mißt mittelst des Nonius bis $\frac{1}{50}$ Millimeter und mittelst einer

1) Dieses wurde desto leichter erzielt, als man bei der Temperatur zwischen 0° und 35° experimentirte, aus Gründen, die wir später anführen werden.

mikrometrischen Schraube bis $\frac{1}{260}$ und wenn man will auch bis $\frac{1}{400}$ Millimeter. Das Fernrohr des Kathetometers, welches ganz achromatisch war, vergrößerte genügend, um die eben genannten Millimeterbrüche leicht schätzen zu können.

Um nun aus den kathetometrischen Messungen die Ausdehnung des Holzes bestimmen zu können, war es nöthig das Verhältniß der zwei Arme des Zeigers zu kennen; zur Feststellung dieses gelangte ich durch eine doppelte Meß-Methode.

Zuerst befestigte ich auf der Glasplatte ein Sphärometer, welches sich auf den Stab *a* stützte; auf der Mitte des Kopfes der *sphärometrischen* Schraube ruhte das kurze Ende des horizontal gestellten Zeigers. Hierauf erhöhte und erniedrigte ich das Ende *i* des Zeigers mit dem Sphärometer um ein bekanntes Stück und maafs dann die vom anderen Ende *i'* des Zeigers verursachte Ablenkung durch das Kathetometer. Aus vielen übereinstimmenden Messungen schlofs ich, dafs das Verhältniß der beiden Arme wie 1 : 9,52 sey. Nach dieser ersten Feststellung maafs ich direct mit dem Kathetometer die Länge der beiden Arme des Zeigers von der Stahlschneide *o* an und fand für die Länge der beiden Arme folgende Zahlen, d. h. für den kurzen Arm

1. Stellung des Kathetometers 932,72 Millim.

2. " " " 856,82 "

Länge des kurzen Armes 75,92 Millim.

sodann für den langen Arm

1. Stellung des Kathetometers 856,82 Millim.

2. " " " 133,96 "

Länge des langen Armes 722,96 Millim.

aus welchen directen Messungen resultirt, dafs das Verhältniß der beiden Arme sich genau wie 1 : 9,52 gestaltet, wie ich es mittels der vorigen Messungs-Methode gefunden hatte.

Was die Art, die Verrückungen des Zeigers mit dem Kathetometer zu messen betrifft, so wich mein Apparat von dem von Pfaff beim Messen der Ausdehnung der Krystalle benutzten wesentlich ab. Dieser befestigte nämlich auf dem Zeiger ein Spiegelchen, und maafs mittels der gewöhn-

lichen Gauß'schen Methode den Abweichungswinkel des Spiegels. Deswegen war die GröÙe der Tangente und folglich auch die Empfindlichkeit des Apparats abhängig vom Verhältnisse zwischen dem kurzen Zeigerarme und dem doppelten des Abstandes der Umdrehungsaxe des Zeigers von der Scale des Fernrohrs. Diese Methode also ist, fast möchte ich sagen, auf das Princip der Lavoisier und Laplace'schen gegründet, und ihre Empfindlichkeit kann durch Entfernung der Scale vom Spiegel beliebig gesteigert werden. Sie hat jedoch den Uebelstand, daß jede kleine Modification der Länge des kurzen Armes, Ursache von Ungenauigkeiten wird, die desto größer sind, als der Unterschied der Länge der beiden Arme größer, d. h. als die Empfindlichkeit des Instrumentes größer ist. Bei Pfaff's Versuchen war das Verhältniß der beiden Arme wie 1:2000¹⁾. Lavoisier und Laplace hatten bei ihren Versuchen eine weit geringere Differenz; das Verhältniß war bei ihrem Apparate wie 1:741. Ich hingegen habe, nachdem ich die Verrückungen des Zeigers direct mit dem Kathetometer gemessen hatte, dasselbe Verhältniß bis auf 1:9,52 zurückführen können, d. h. auf ein weit kleineres als das von den obengenannten Forschern beobachtete; weshalb ich auch die durch oben genannte Ursache herbeigeführten Ungenauigkeiten auf ein Minimum zurückführen konnte, ohne deshalb dem Apparat seine nothwendige Empfindlichkeit zu nehmen. In der That konnte ich, da das Verhältniß der beiden Arme wie 1:9,52 war, mit dem Kathetometer bloß durch den Nonius eine Verrückung von 0,002^{mm}, welche am Ende des kurzen Zeiger-Armes vor sich gegangen war, genau messen; und da die von mir untersuchten Stäbe ungefähr 130^{mm} lang waren, konnte ich genaue Messungen bis zu 0,000015 der Länge des Stabes erhalten, eine Empfindlichkeit, die für meine Untersuchung hinreichend war²⁾.

1) Pfaff l. c.

2) Ich konnte mit dem Kathetometer mittels der mikrometrischen Schraube bis 0,000002 des untersuchten Stabes messen. Bis zu dieser Empfindlichkeit experimentirte ich nie, weil es für die Bestimmungen des Coëfficienten des Holzes unnöthig gewesen wäre.

Bevor ich jedoch die Versuche mit dem Holze begann, stellte ich eine Reihe von Messungen an, um den Ausdehnungs-Coëfficienten des Eisens zu bestimmen und so den Apparat zu controliren; und nachdem ich alle Verbesserungen gemacht hatte, fand ich als Coëfficienten für das Eisen 0,00001256, was zwischen 0,0000118 (Dulong und Petit) und 0,0000144 (Troughton) steht; und da ich einen Stab von Schmiede-Eisen anwandte, nahm ich als den wirklichen Coëfficienten 0,0000122 an, welchen Lavoisier für einen Stab von derselben Art Eisen gegeben hat; im Verhältniß hierzu verbesserte ich alle mit dem Holze erzielten Resultate. Eine solche Verbesserung hielt ich für nothwendig, weil ich die Ausdehnung der verschiedenen Gläser, welche Bestandtheile des Apparats ausmachten, nicht genau berechnen konnte, so wenig wie die des Eisenstabes, der durch das Ausstrahlen des Ofens erhitzt werden konnte.

Es ist jedoch zu bemerken, daß der Ausdehnungs-Coëfficient des Holzes je nach seinem Feuchtigkeitsgrade ungemain variirt; außerdem wurde ich, da die Hölzer sehr hygroskopisch und, *wenn sie erhitzt werden, leicht austrocknende Substanzen sind*, gezwungen, mit vorher gut getrockneten Hölzern und bei mäßiger Temperatur zu experimentiren, um unter einander vergleichbare Resultate zu erhalten.

Ich liefs also aus demselben Stück Holz zwei gerade Prismen mit viereckiger Basis schneiden, eins parallel und das andere senkrecht zu den Fasern¹⁾. Hierauf band ich diese Prismen, damit sie sich nicht krümmen möchten, mit einem Eisendraht eng zusammen und setzte sie in einem Oelbade einer Temperatur von ungefähr 120° oder 130° aus, und liefs sie so während 48 oder mehr Stunden dörren.

- 1) Die Querschnitte waren im Allgemeinen so gemacht, daß sie senkrecht zu den Fasern und Schichten gingen, wenngleich sie in manchen Schnitten nur sehr wenig seitwärts mit den Schichten gingen, der Schwierigkeit halber, mir anders geschnittene Stäbe verschaffen zu können. Ich unternahm jedoch keine Versuche mit senkrecht zu den Fasern und parallel mit den Schichten geschnittenen Hölzern, weil es nicht möglich war, Holzstäbe in dieser Richtung in der für meine Untersuchungen nothwendigen Länge zu schneiden.

Darauf wurden sie *viereckig* glatt gehobelt, in der Länge von 130^{mm} zerschnitten und von der Dicke, daß sie genau in das Innere des Ofens paßten; dann wurden in sie der Länge nach 5 bis 6 Centimeter lange Oeffnungen gebohrt, um während der Versuche ein Thermometer einschieben zu können; und endlich wurden sie in eine mit gemirgeltem Glasstöpsel versehene Flasche voll Chlorcalcium gestellt, um sie für die Versuche bereit zu halten.

Die Operation der Erhitzung war ohne Zweifel die schwierigste und mühsamste. Durch die vorläufigen Versuche wurde mir klar, daß das Holz bei über 50 Graden *austrocknet* und sich sichtbar verkürzt, weshalb der durch Temperatur über 50° erhaltene Ausdehnungs-Coëfficient unter dem wirklichen steht. Die folgenden Zahlen beziehen sich auf einen Querschnitt von Mahagoniholz und einen von Nufsbaumholz. Die erste Colonne der Tafeln enthält die Temperaturen, bei denen die Ausdehnungen gemessen wurden, die zweite die bezüglichen kathetometrischen Messungen, die dritte das Verhältniß $\frac{\lambda}{\vartheta' - \vartheta}$, d. h. die am Kathetometer beobachtete Verlängerung des Holzes bei jedem Temperaturgrad, wo λ die Verrückung des Kathetometers, ϑ die anfängliche Temperatur (für das Mahagoni 12°,5 und für das quergeschnittene Nufsbaumholz 4°,8) und ϑ' die zu Ende jedes Versuches herrschende Temperatur bezeichnet.

Querschnitt vom Mahagoniholz.

Temperaturen	Höhe des Kathetometers	$\frac{\lambda}{\vartheta' - \vartheta}$
12°,5	630,00	
39 ,8	628,90	0,0403
68 ,5	627,48	0,0450
94 ,2	627,08	0,0375
97 ,0	627,24	0,0325

Querschnitt vom Nufsbaumholz.

Temperaturen	Höhe des Kathetometers	$\frac{\lambda}{\vartheta' - \vartheta}$
4°,8	619,36	
29 ,1	617,90	0,0600
44 ,0	616,90	0,0602
93 ,0	614,38	0,0564
94	614,76	0,0515

Die zu vorstehenden Versuchen angewandten Hölzer wurden durch Erwärmung des im Ofen enthaltenen Wassers, mittels eines Dampfstromes, langsam erhitzt. Dieselben Versuche wurden mit demselben Stücke Nufsbaumholz wiederholt, jedoch so, dafs man es durch Füllen des Ofens mit verschieden heifsem Wasser erhitzte; folgendes sind die Resultate.

Querschnitt vom Nufsbaumholz.		
Temperaturen	Höhe des Kathetometers	$\frac{\lambda}{\vartheta' - \vartheta}$
5°,5	620,90	
34,5	619,16	0,0600
50,9	618,06	0,0639
72,2	616,84	0,0608
91,3	615,86	0,0587
93,4	616,08	0,0549

Aus vorstehenden Tafeln erhellt, erstens, dafs der Quotient $\frac{\lambda}{\vartheta' - \vartheta}$ und deshalb auch der Ausdehnungs-Coëfficient des Holzes von 0° bis 50° oder 60° C. schnell zunimmt, gleichwie alle anderen Körpern, welche (besonders wenn sie nahe daran sind, ihren Zustand zu verändern) einen Coëfficienten haben, welcher mit der Temperatur zunimmt. Wächst vielleicht deswegen der Coëfficient bei den Hölzern, weil sie der Zersetzung nahe sind? Die Hölzer verändern bei ihrer Zersetzung natürlich ihren Zustand. Zweitens geht hervor, dafs der Coëfficient später abnimmt und zwar immer mehr, je nach Zunahme der Temperatur, in der Art, dafs wenig über 90° das Holz sich zusammenzuziehen beginnt, weshalb auch über dieser Temperatur der Coëfficient ein negativer seyn würde. Solche Verminderung des Coëfficienten wird durch das Austrocknen des Holzes herbeigeführt, welches sich zwischen 50° und 60° bemerkbar macht, bis es durch seine Effecte die der Ausdehnung übertrifft, weshalb dann das Holz bei über 90° sich verkürzt anstatt zu verlängern. Von einer ähnlichen Ursache hängt auch die Verschiedenheit der Ausdehnung bei dem in den

letzten beiden Tabellen beobachteten Nufsbaumholze ab. Bei dem Versuche, auf den sich die erste dieser Tabellen bezieht, wurde die Erhitzung, wie gesagt, langsam hervorgebracht, weswegen die Austrocknung des Holzes merkbarer und der erhaltene Ausdehnungs-Coëfficient etwas kleiner wurde, als der durch die Angaben der zweiten Tabelle erzielte. Die in dieser angegebenen Zahlen erhielt man nämlich, als die Hölzer schnell durch, in den Ofen gegossenes, schon vorher erhitztes Wasser, erwärmt wurden, wodurch die Austrocknung am Anfange des Versuches wenig oder gar nicht bemerkbar und die Ausdehnung eine gröfsere wurde.

Analoge Versuche wurden noch mit Nufsbaumholz, welches mit seinen Fasern parallel geschnitten war, ausgeführt und man konnte bemerken, wie es sich zwischen 0 und 50° fortwährend ausdehnte, sich über diese Temperatur nicht mehr ausdehnte und bei über 80° sich zusammenzuziehen begann. Beim Abkühlen zieht sich das Holz mit Anomalien zusammen, welche den beim Erhitzten beobachteten ganz analog sind.

Aus allen diesen Beobachtungen kann man also den Schlufs ziehen, dafs der Ausdehnungs-Coëfficient des Holzes bei Temperaturen unter 50° zu suchen sey. Ich habe mich, um vor ähnlichen Irrthümern sicher zu seyn, auf Temperaturen zwischen 0° und 35° beschränkt. Ausserdem mufs die Erhitzung und Abkühlung immer mit der gröfsten Schnelligkeit ausgeführt werden, um so viel als möglich das Austrocknen zu verhindern: weshalb ich, um das Holz zu erhitzen und abzukühlen, den Ofen immer bei denselben Temperaturen mit heifsem oder mit kaltem Wasser füllte, um die Temperatur der Hölzer in kürzester Zeit zu modificiren; die so erzielten Resultate waren im Allgemeinen genau übereinstimmend.

Um dann genau die Temperatur des geprüften Holzes zu kennen, dienten die drei dem Ofen beigefügten Tubulaturen. Durch die erste, welche das Rohr *t* trug, gofs man in den Ofen das bald heifse, bald kalte Wasser, welches

das Holz auf eine bestimmte Temperatur brachte; durch die zweite ging ein in $\frac{1}{10}$ Grade eingetheiltes Thermometer t'' , welches in dem ringförmigen Raume des Ofens Ss stand und mit einem zweiten ganz ähnlichen Thermometer t''' , welches in dem in Holz befindlichen Loch steckte, verglichen wurde; durch das dritte Rohr ging ein Glasröhrchen t' , welches bis auf den Boden des Ofens reichte, und welches dazu diente, von Zeit zu Zeit das Wasser durch eingeblasene Luft zu bewegen; dieses konnte geschehen, ohne den Ofen zu bewegen, weil das besagte Röhrchen oben in einem Gummischlauch endigte. Ein anderer Gummischlauch war endlich an einer tieferstehenden Röhre befestigt und diente als Abflußröhre, um den Ofen zu leeren, ohne ihn zu bewegen, und um zu verhindern, daß die darin enthaltene Flüssigkeit eine gegebene Höhe übersteige.

Nachdem ich den Apparat auf diese Weise aufgestellt hatte, begann ich den Versuch durch Füllung des Ofens mit Wasser von 0° , und durch Umrühren desselben brachte ich das Thermometer im Holze und das des Wassers t' auf dieselbe Temperatur, welche sammt der durch den schon vorher aufgestellten Kathetometer gemessenen Stellung des Zeigers notirt wurde. Hierauf leerte ich durch das Abflußrohr den Ofen, ohne ihn zu bewegen, und füllte ihn mit Wasser von 40° und wartete wieder ab, bis die beiden Thermometer t'' , t''' dieselbe Temperatur anzeigten, welche sammt der durch das Kathetometer angezeigten Stellung des Zeigers wieder notirt wurde. Der Unterschied zwischen der ersten und zweiten Temperatur und zwischen der ersten und zweiten Stellung des Kathetometers gaben die vom Holze erlittene Temperatur-Veränderung und die bei dieser vorgegangene Modification seiner Länge an. Nach diesem ersten Versuche vertauschte man, ohne etwas zu bewegen, das im Ofen enthaltene Wasser, mit anderem von 0° , und mit der oben angewandten Behutsamkeit wiederholte man die Messung, und so noch einige Male, um mehrere übereinstimmende Messungen zu erhalten. Alle erhaltenen übereinstimmenden Resultate wurden summirt, in der Art, um dar-

nach eine Temperatur-Variation von ungefähr 80° berechnen zu können; nachdem dann die nöthigen Correctionen gemacht worden, stellte man den Coëfficienten der untersuchten Substanz fest. Es ist noch nöthig zu bemerken, daß da der Ofen groß genug, voll Wasser von einer, von der des umgebenden Luftkreises wenig verschiedenen Temperatur, und mit mehren Flanell-Schichten umgeben war, das Holz, nachdem die beiden Thermometer übereinstimmten, auf längere Zeit eine gleichmäßige Temperatur beibehielt, welche ohne Fehler mit großer Genauigkeit festgestellt werden konnte.

Hier sind die Resultate einiger nach der eben beschriebenen Methode ausgeführten Untersuchungen.

Namen der Körper	Unterschied der Temperatur	Ausdehnungs-Coëfficient des Holzes für 1° Temperatur bei		Verhältniß zwischen beiden Coëfficienten
		mit den Fasern senkrechter Richtung	mit den Fasern paralleler Richtung	
Buchsbaum	2° bis 34° etwa	0,0000614	0,00000257	25 : 1
Tanne	„	0,0000584	0,00000371	16 : 1
Eiche	„	0,0000544	0,00000492	12 : 1
Mahagoni	„	0,0000404	0,00000361	12 : 1
Ulme	„	0,0000443	0,00000565	11 : 1
Pappel	„	0,0000365	0,00000385	9 : 1
Ahorn	„	0,0000484	0,00000638	8 : 1
Nußbaum	„	0,0000484	0,00000355	8 : 1
Fichte	„	0,0000341	0,00000541	6 : 1
Kastanie	„	0,0000325	0,00000649	5 : 1

Aus vorstehenden Resultaten kann man also den Schluß ziehen, daß der Ausdehnungs-Coëfficient der Hölzer am größten ist in einer auf deren Fasern senkrechten Richtung und am kleinsten in der mit diesen parallelen Richtung. Bei den von mir untersuchten Hölzern nimmt man den größten Unterschied beim Buchsbaume wahr, bei dem sich das Verhältniß zwischen dem Quer- und Längen-Coëfficienten wie 25 : 1 gestaltet. Dieses Verhältniß nimmt in der vorstehenden Tafel allmählig ab, bis es beim Kastanienholz auf ein Minimum von 5 : 1 herabsinkt. Es ist jedoch zu bemerken, daß dieses geschieht, weil während der

Quer-Coëfficient abnimmt, der andere in der Richtung der Fasern wächst. Und fast scheint es, daß wenn die Ausdehnung sich in der Richtung der Fasern wenig oder gar nicht manifestirt, sie in der auf dieser senkrechten Richtung desto stärker bemerkbar wird, und umgekehrt.

Es ist auch merkwürdig zu beobachten, daß, während der Quercoëfficient eines jeden der von mir geprüften Hölzer größer als der irgend eines anderen festen Körpers ist, der des der Länge nach geschnittenen Holzes kleiner ist als irgend ein anderer bekannter Coëfficient, mit Ausnahme einiger seltenen Fälle, wie z. B. der einiger negativen Coëfficienten seyn würde ¹⁾.

Dieser große Unterschied bei dem Ausdehnungs-Coëfficienten der Hölzer jedoch, welcher in den genannten Richtungen beobachtet wurde, ist nach der neueren Theorie der Wärme sehr natürlich. In der That nehmen heute sehr viele Physiker eine Molecular-Bewegung bei allen Körpern an, deren Temperatur im Verhältniß zu der lebendigen Kraft der Molecüle selbst stehen würde. In den festen Körpern sind diese Bewegungen sehr beschränkt und schwanken um eine bestimmte Gleichgewichtslage, welche sie nur bei störender Einwirkung äußerer Kräfte verlassen. Einen Körper erhitzen, will nach dieser Theorie sagen, die lebendige Kraft seiner Molecularbewegungen vermehren, weshalb eine Temperaturerhöhung von einer Vergrößerung der zwischen den Molecülen befindlichen Räume und folglich des Umfanges des Körpers selbst, begleitet seyn muß. Dieser Ausdehnung wirken jedoch die anziehenden molecularen Kräfte der festen und flüssigen Körper entgegen, und zwar um

1) Ich will nicht unterlassen, zu bemerken, daß die von mir für die untersuchten Hölzer gefundenen Coëfficienten durchaus nicht als unveränderliche und beständige Zahlen für jede Holzart zu betrachten sind, sondern eher als relative Zahlen für dieselben. Man wird leicht einsehen, daß auf die Ausdehnung der Hölzer ihr Alter, ihre Härte, ihre Herstammung, usw. Einfluß haben müssen; wenn man daher den Coëfficienten für verschiedene Stücke derselben bestimmt, wird man immer derartige Abweichungen vorfinden, daß die Zahl, welche ihn ausdrückt, in der dritten und oft auch in der zweiten Ziffer variiert.

desto mehr, je intensiver sie sind. Die Ausdehnung dieser Körper muß also von einem Wärme-Verbrauch begleitet seyn, welchen Clausius innere Wirkung nennt, und sich bei einem vollkommenen Gase nicht zeigt.

Aus dem, was vorhergeht, kann man klar ersehen, daß wenn die Temperatur eines Körpers von nicht homogener Structur erhöht wird, seine Ausdehnung am größten in der Richtung seyn muß, in der die molecularen Kräfte am schwächsten sind, und umgekehrt. Deshalb muß bei allen faserigen Körpern, und namentlich bei den Hölzern in der mit den Fasern parallelen Richtung, in welcher die Elasticität, die Zähigkeit usw., d. h. die molecularen Kräfte mit größerer Intensität wirken, der Ausdehnungs-Coëfficient am kleinsten seyn, wie er es in Wirklichkeit auch ist. Im Gegensatze ist in der auf den Fasern senkrechten Richtung, in der die molecularen Kräfte sehr schwach sind, der Ausdehnungs-Coëfficient sehr groß, weil in dieser Richtung der größte Theil der durch Wärme erzeugten neuen Thätigkeit der Moleküle zur Wirkung gelangt.

Der Ausdehnungs-Coëfficient würde deshalb in dieser Richtung am größten seyn, nicht nur, weil die Wirkung der molekularen Kräfte in derselben Richtung sehr schwach ist, sondern auch wegen des großen Widerstandes, welchen dieselben molekularen Kräfte in der Richtung der Fasern leisten. Ein zu den Fasern senkrecht geschnittener Holzstab kann (man erlaube mir den Vergleich) wie ein Gefäß betrachtet werden, in welchem die holzige Substanz in von den Fasern, wie von unendlichen unausdehnbaren Ketten festgehaltenen Wänden eingeschlossen ist; weshalb die Ausdehnung durch Wärme-Effect nur in der zu den Fasern senkrechten Richtung würde stattfinden können. Diese Anschauungsweise der Erscheinung wird auch durch die Beobachtung unterstützt, daß im Allgemeinen diejenigen Hölzer, welche im Querschnitt einen großen Coëfficienten aufweisen, im Gegentheil beim Längenschnitte einen verhältnißmäßig kleinen haben, und umgekehrt.

Die große Differenz zwischen dem Ausdehnungs-Coëfficienten

cienten des der Länge oder Quere nach geschnittenen Holzes brachte mich auf den Gedanken, einen Apparat zu construiren, welcher zu gleicher Zeit mehreren Personen diese Differenz vor Augen stellen könne. Dieser Apparat ist durch Fig. 2, Taf. III dargestellt. Auf einem mit drei Stellschrauben versehenen Eisenfusse war ein 13 bis 14 Centim. langer, ungefähr 20^{mm} breiter und ebenso dicker Messingstab *A* befestigt; an diesem war mittelst zweier Schrauben ein dem vorher beschriebenen ähnlicher Ofen *S* angebracht, der in dieser Figur zur Hälfte in seiner ganzen Form und zur Hälfte im Durchschnitt dargestellt ist. Das Rohr *d* dient dazu den Ofen mit kaltem oder heißem Wasser oder auch mit heißem Wasserdampfe zu füllen, um die im Ofen enthaltenen Hölzer zu erhitzen oder abzukühlen; das mit einem Hahne versehene Rohr *e* dient als Abflußrohr. Zwei aus demselben Holze (einer mit seinen Fasern parallel, 14 Cm. lang und der andere zu ihnen perpendicular, 13,5 Centimeter lang) geschnittene quadratförmige Stäbe sind mittelst zweier Schrauben an dem eisernen Scheibchen *p* befestigt, welches seinerseits durch die Schraube *E* im Innern des Ofens an der Säule *A* des Apparats angebracht ist. Am vorderen Ende des Stabes *b* ist mittelst der Schraube *v* ein Eisenstab angebracht, welcher das Spiegelchen *uu* hält, das um die Axe *o* drehbar ist und durch die Elasticität einer Spiralfeder, welche im Kästchen *o* enthalten ist, stark gegen das Ende eines kleinen Eisenstabes drückt, welcher am äußersten Ende des Querholzstabes *a* befestigt ist. Auf dem Ofen endlich befindet sich ein anderes mit der Hand bewegliches Spiegelchen, welches von dem auf dem Ofen befestigten Stab *r* gehalten wird.

Zur Anstellung des Versuchs wurde der Apparat nivellirt und im Ofen die beiden mit ihrem Spiegelchen versehenen Holzstäbe angebracht; hierauf ließ man durch eine Linse das Bild irgend eines hellleuchtenden Körpers auf die beiden Spiegel *uu* und *uu'* fallen, die Lichtquelle war die mit ihre mvertical gestellten gespaltenen Diaphragma versehene Duboscq'sche Laterne, welche zu diesem Experiment

sehr geeignet ist, wenn man von beiden Spiegeln durch Reflex zwei reelle Bilder auf ein 1 bis 2 Meter entfernt aufgestelltes Diaphragma fallen läßt. Nachdem dieß geschehen, erhitzt man die Hölzer, sey es indem man den Ofen mit heißem Wasser füllt, oder einen Strom von Wasserdampf durch denselben gehen läßt, worauf sich sogleich das von dem auf den Hölzern angebrachten Spiegel erzeugte Bild von dem anderen einen bis zwei Meter entfernen wird. Wenn man hierauf den Ofen abkühlen läßt, wird man sehen, daß das Bild wieder seine Stellung verändert und zurückkehrt, bis es sich wieder mit dem festen Bilde vereinigt, oder auch darüber hinweggeht, wenn die Hölzer auf eine niedrigere Temperatur gebracht werden, als die, welche sie beim Anfange der Untersuchung hatten.

Diese Erscheinung kann man bei allen in der vorstehenden Tabelle angeführten Hölzern beobachten, am besten erzielt man sie jedoch mit den zuerst angeführten, weil bei diesen der Unterschied zwischen den beiden Coëfficienten größer ist. ¹⁾

2. Ausdehnung des Holzes durch Imbibition.

Außer der durch Wärme erzeugten Ausdehnung, beobachtet man beim Holze noch eine andere durch Tränkung mit Wasser hervorgebrachte. Diese Ausdehnung würde nach den oben angeführten Anschauungen über den Ausdehnungs-

- 1) Wenn man diesen Apparat anwenden wollte, um das Verhältniß zwischen den beiden Coëfficienten des Holzes zu bestimmen, würde es nöthig seyn, nach der gewöhnlichen Gauss'schen Methode die von einer gegebenen Temperatur-Veränderung erzeugte Abweichung des Spiegelchens zu messen; wenn man dann den Abstand des Armes s von dem Umdrehungs-Centrum o und die Entfernung der Scale von dem Spiegel kennen würde, könnte man das Verhältniß der beiden Ausdehnungen bestimmen. Wenn außerdem zu einem der Holzstäbe ein Metallstab, dessen Ausdehnungs-Coëfficient bekannt ist, hinzugefügt wird, kann man, indem man das Verhältniß ihrer Coëfficienten bestimmt, leicht den des geprüften Holzstabes erkennen. Zu diesen Untersuchungen wird es nöthig seyn, zwischen die beiden Hölzer ein Thermometer zu stecken, um genau ihre Temperatur zu erkennen.

Coëfficienten, um es recht zu sagen, je nach den verschiedenen Graden von Elasticität des Holzes verschieden seyn müssen, d. h. in der Richtung des größten Widerstandes kleiner, in der Richtung der geringeren molekularen Kräfte am größten.

Um diese Annahme durch Versuche zu stützen, nahm ich, wie gewöhnlich, geschnittene und getrocknete Hölzer, und maafs sie mittelst einer mit einem Nonius versehenen Scale, welche bis 0,02^{mm} angab. Hierauf hielt ich die Hölzer einige Tage in Wasser und maafs sie dann mit derselben Scale, indem ich sie in dieselbe Stellung brachte, in der sie sich vor der Tränkung befunden hatten, was ich konnte, weil ich Zeichen auf dem Holze gemacht hatte. Indem ich den so gemessenen Längenunterschied durch die Länge, welche vor der Tränkung gemessen worden, dividirte, erhielt ich einen Ausdehnungs-Coëfficienten, welcher, wenn er gleich für die verschiedenen Hölzer sehr verschieden ist, noch verschiedener in demselben Holze ist, wenn man es in seinen zwei Richtungen betrachtet, d. h. parallel und senkrecht zu seinen Fasern. In der folgenden Tabelle sind die Resultate dieser Untersuchungen mitgetheilt; in der ersten Reihe steht der Name der Hölzer, in der zweiten der Ausdehnungs-Coëfficient in der zu den Fasern senkrechten, und in der dritten der Coëfficient in der mit den Fasern parallelen Richtung.

Namen der Hölzer	Ausdehnungs-Coëfficient der durch Tränkung des Holzes erhalten wurde in der zu den Fasern		Verhältniß zwischen den beiden Coëfficienten
	senkrechten Rich- tung	parallelen Rich- tung	
Ahorn	0,0831	0,0032	26 : 1
Tanne	0,0697	0,00386	18 : 1
Ulme	0,0620	0,00292	20 : 1
Nußbaum	0,0586	0,00279	21 : 1
Pappel	0,0459	0,00251	18 : 1
Mahagoni	0,0453	0,00397	11 : 1

Aus den vorstehenden Zahlen ersieht man, daß das ge-
tränkte Holz sich in der zu den Fasern senkrechten Rich-

tung stark, in der mit diesen parallelen Richtung aber nur wenig ausdehnt, wie vorausszusehen war; beim Ahorn ist das Verhältniß wie 26:1. Indem das Wasser durch Capillarität in die Poren des Holzes eindringt, dehnt es dieses am meisten in der Richtung aus, in welcher der Widerstand der molekularen Kräfte geringer ist; gerade wie es durch den Effect der Wärme geschieht.

Diese Versuche geben uns Aufklärung über mehre ganz gewöhnliche Thatsachen. So z. B. um eine von diesen anzuführen, bemerke ich, daß feuchte Holztafeln, welche in einem trocknen Raum, an die Sonne oder auch an's Feuer gesetzt werden, sich gar nicht oder wenig in der Richtung der Fasern, sehr stark aber in der gegen diese senkrechten Richtung biegen. In diesem Falle trocknen die Tafeln an der erwärmten Seite, welche sich deshalb sehr zusammenzieht und zwar in einer zu den Fasern senkrechten Richtung, und sie biegen sich deshalb, wie es bei einem Compensationsstreifen geschehen würde. Um diesen Effect zu verhindern, pflegt man die Tafeln durch in der Richtung der Fasern geschnittene Holzstreifen zu verstärken. Derselben Ursache muß man es zuschreiben, daß die Hölzer, besonders die sehr fibrösen, sich parallel mit ihren Fasern sehr leicht spalten, besonders wenn sie an ihren Rändern befestigt sind. Unzählige andere Thatsachen derselben Art hängen von derselben Ursache ab.

3. Leitungsfähigkeit des Holzes für die Elektrizität.

Die Untersuchung von De la Rive, Decandolle und Knoblauch über die verschiedene Wärme-Leitungsfähigkeit der Hölzer, je nach den verschiedenen Richtungen, ließen mich auf eine ähnliche Differenz der Leitungsfähigkeit der Hölzer für die Elektrizität schließen. Und in der That konnte ich mich durch verschiedene Versuche überzeugen, daß die Hölzer die durch Reibung erzeugte Elektrizität in der Richtung der Fasern bedeutend besser leiten, als in der auf diesen senkrechten Richtung. Dieser Unterschied ist oft so erheblich, daß man ihn ohne Schwierigkeit

beobachten kann. So genügt es, mit der Hand zwei in den verschiedenen Richtungen geschnittene Holz-Prismen der in Thätigkeit befindlichen Maschine nacheinander zu nähern, um sich zu versichern, daß die Schlagweite der fortwährend überspringenden kleinen Funken größer ist, wenn man mit einem parallel mit den Fasern geschnittenen Holze experimentirt, als wenn man dazu ein auf diesen perpendicular geschnittenes benutzt. Mit der Fichte, Eiche, dem Mahagoni, Buchsbaum usw. gelingt der Versuch besser als mit den andern von mir untersuchten Hölzern.

Dieselbe Untersuchung kann man machen, indem man den Conductor der Elektrisirmaschine nach und nach mittelst verschiedener Stäbe von verschiedenem Holze mit dem Erdboden in Verbindung setzt und am Henley'schen Elektroskop die Spannungen beobachtet, welche sich der Maschine mittheilen lassen, indem man diese immer mit der gleichen Geschwindigkeit umdreht. Der Versuch gelingt jedoch noch besser, wenn man mit einem Auslader die Schlagweite des Funkens mißt. Hier sind in Millimetern die Schlagweiten des Funkens angegeben, während die Maschine durch die beschriebenen Hölzer mit dem Erdboden in Verbindung stand.

Namen der Hölzer	Schlagweite des Funkens während die Maschine mit dem Erdboden mittelst Holzstäbe in Verbindung gesetzt war, welche geschnitten waren	
	parallel mit den Fasern	perpendicular zu den Fasern
Fichte	2 Millimeter	18 Millimeter
Ulme	7 „	18 „
Buchsbaum	5 „	12 „
Mahagoni	12 „	19 „
Tanne	16 „	19 „
Pappel	17 „	19 „

Die Elektrisirmaschine gab, mit dem Auslader entladen, Funken von 22 bis 24^{mm} Länge. Die oben angegebenen Zahlen stimmen mit der Widerstandsfähigkeit des dem

Uebergange der Elektrizität entgegenwirkenden Holzes überein, weshalb sich die Maschine desto besser ladet, je mehr widerstandsfähig die Hölzer sind, wodurch im Verhältniß die Schlagweite des Funkens gröfser seyn wird. Ein solcher Widerstand ist, wie man bemerken kann, bei den Querhölzern gröfser, und kleiner bei den Langhölzern. Die gröfste Differenz findet sich bei der Fichte, bei der Ulme, beim Buchsbaum usw., welches sehr fibröse Hölzer sind und deshalb eine gröfsere Verschiedenheit als viele andere in den gewöhnlichen zwei Richtungen darbieten.

Um jedoch unter sich vergleichbare Messungen zu erhalten, stellte ich Versuche nach einer anderen Methode an. Ich setzte nämlich den Erdboden mittelst der gewöhnlichen Holzstäbe mit der Maschine in Verbindung; die Holzstäbe wurden durch einen metallischen Conductor, welcher auf ihrer Spitze ruhte, fest an die Maschine gedrückt. Dann lud ich die Maschine zu 90 oder 100° des Henley'schen Elektroskops und zählte nun am Secundenzeiger einer Uhr die Zeit, welche die Maschine brauchte, um 20° seiner Spannung zu verlieren; und in Wirklichkeit maafs ich die Zeit, welche das Henley'sche Elektroskop brauchte, um von 50° Spannung auf 30° zu kommen. Dieselbe Messung wurde dann von mir und meinem Assistenten nacheinander an jedem Stücke Holz wiederholt, und die Mittelzahlen, welche dabei resultirten, sind in der nachfolgenden Tabelle enthalten. Es ist fast überflüssig zu bemerken, dafs die untersuchten Hölzer alle in der Hitze getrocknet und dann alle zusammen in demselben Gefäfse mit Chlorcalcium aufbewahrt wurden, um sie in analogen Zuständen zu erhalten. In der ersten Reihe der folgenden Tafel ist der Name der Hölzer angegeben, in der zweiten die zum Sinken des Henley'schen Elektroskops nöthige Zeit in Secunden, und endlich in der dritten diese selbe Zeit, als jedoch die Maschine mittelst der parallel mit den Fasern geschnittenen Hölzer mit dem Erdboden in Verbindung stand. Die Hölzer waren Prismen mit viereckiger starker Basis, alle beinahe 13 Centim. lang und 17^{mm} breit.

Name der Hölzer	Die Maschine steht mit dem Boden mittels perpendicular zu den Fasern geschn. Holzes in Verbindung	Die Maschine steht mit dem Boden mittels parallel mit den Fasern geschn. Holzes in Verbindung	Verhältniß zwischen den beiden Widerstandskräften
Fichte	72"	1",5	46,6 : 1
Ulme	57	3	19 : 1
Mahagoni	72	5	14 : 1
Eiche	90	15	6 : 1
Tanne	82	18	4,5 : 1
Pappel	81	23	3,5 : 1
Einheimische Kastanie	88	32	1,8 : 1
Ahorn	99	65	1,5 : 1
Nußbaum	70	48	1,4 : 1
Indische Kastanie	113	84	1,3 : 1
Buchsbaum	5	0	"

Die isolirte Maschine verlor dieselbe Spannung von 20° in 120 bis 140".

Vorstehende Zahlen zeigen uns wie alle Hölzer, je nach ihren verschiedenen Richtungen, eine sehr große Verschiedenheit in ihrer Leitungsfähigkeit für Spannungs-Elektricität aufweisen. Die größte Verschiedenheit zeigt sich bei der Fichte, Ulme, dem Mahagoni usw., analog mit den auf der vorstehenden Seite angeführten Resultaten. Dieser großen vom Fichtenholze dargebotenen Differenz wegen geschieht es, daß wenn man die Maschine mit dem Boden mittelst Fichten-Langholz in Verbindung setzt, sie sich entweder gar nicht ladet oder Funken von unbedeutender Länge giebt, wenn man den Finger nähert. Wenn man hingegen dieselbe Maschine mit dem Boden mittelst eines Querschnittes von Fichtenholz in Verbindung setzt, ladet sich die Maschine so stark, daß sie bei den Umständen, unter denen ich experimentirte, Funken von 13 bis 14 Centim. Länge gab, so daß sie sich fortwährend gegen den Ständer, welcher das Holz stützte, entlud. Mit den vorstehenden übereinstimmende Erscheinungen erhält man mit der Ulme, Eiche usw., nur daß die Intensität dabei differirt. Außerdem muß noch bemerkt werden, daß solche Zahlen einen rein relativen Werth haben.

Um den Versuch in eleganterer Weise anzustellen, liefs ich Hölzer in Kreuzform mit gleichen Armen schneiden, so dafs zwei von diesen Armen parallel mit den Holzfasern, zwei perpendicular zu diesen liefen. Mit diesen Kreuzen konnte ich alle oben erwähnten Versuche wiederholen, welche sich auf die Leitungsfähigkeit der Hölzer für die Reibungs-Elektricität beziehen. Analoge Resultate erzielt man, wenn man Scheiben oder auch viereckige Tafeln von Holz anwendet, wenn sie zweckgemäfs geschnitten und getrocknet sind.

Die Leitungsfähigkeit des Holzes steht dabei in genauem Verhältnisse zu dem hygrometrischen Zustande desselben. Die gänzlich bei über 100° ausgetrockneten Hölzer leiten sehr schlecht und können unter die wahren Isolatoren gerechnet werden. Wenn sie hingegen feucht sind, können sie nicht nur eine Maschine augenblicklich entladen, sondern auch, wenn sie mit Wasser getränkt sind, von einem Volta'schen Strome durchlaufen werden.

Um sich also für den Versuch in die bestmöglichen Umstände zu versetzen, ist es nöthig die Hölzer in durch Chlorcalcium ausgetrockneter Luft zwei, drei auch vier Wochen hindurch stehen zu lassen. Wenn man dann mit der Maschine operirt, wird man sehen, dafs diese keine Spannung annimmt, wenn man mit der Hand ein langgeschnittenes Holz gegen sie stützt, während sie sich bis 20°, 30° oder auch zum Maximum des Henley'schen Elektroskop's ladet, wenn man ein zu den Fasern senkrecht geschnittenes Holz anwendet. Dieser Versuch gelingt vollkommen, auch wenn man das Kreuz anwendet, wie es Fig. 4, Taf. III zeigt, sie ladet sich aber nicht, wenn man es wie bei Fig. 3, Taf. III gebraucht. Die Austrocknung des Holzes kann auch im Ofen geschehen, wobei man jedoch die Vorsicht anwenden mufs, es einige Tage der feuchten Luft auszusetzen, falls es so ausgetrocknet seyn sollte, dafs es zu isolirend für den eben beschriebenen Versuch geworden wäre. Um jedoch die anderen anfangs dieses Paragraphen angeführten Versuche

zu wiederholen, thut man besser, ausgetrocknetes Holz anzuwenden.

Schließlich will ich noch hinzufügen, daß wenn die Hölzer einige Stunden in kochendes Wachs gehalten werden, sie sich vollsaugen und vollkommene Isolatoren werden. Diese Eigenthümlichkeit verlieren sie nicht, auch wenn sie der feuchten Luft ausgesetzt werden, weil sie daraus keine Feuchtigkeit anziehen; deßhalb wird es nicht schwierig seyn, dieselben, nachdem man sie mit Wachs und Harz, oder auch nur mit Wachs getränkt hat, manchmal als Isolatoren zu benutzen.

Was die Ursache eines so großen Unterschiedes der Leitungsfähigkeit des Holzes in den beiden angegebenen Richtungen anbelangt, ist es nöthig, die nicht weniger große Verschiedenheit der Structur in beiden Richtungen zu beachten. Ein Stück Holz kann als ein Bündel Fäden von mehr oder weniger Leitungsfähigkeit und mehr oder weniger eng zusammenhaltend, betrachtet werden. Die Elektrizität, wie auch die Wärme, wird längs der Fasern weniger Widerstand beim Fortleiten finden, als nach einer anderen Richtung, denn in dieser ist das Holz mehr vereinigt, mehr compact, während es hingegen senkrecht zu den Fasern lockerer, ungleicher, poröser und, wenn man will, auch durch Luftblasen unterbrochener ist, welche die Cohibenz nur vermehren. Die schlechte Leitungsfähigkeit der Wärme bei den sehr porösen und mit Luftblasen gefüllten Körpern, wie z. B. dem Korkholze, der Watte usw. ist bekannt, und dasselbe muß für die Elektrizität gelten, welche sich in dieser Hinsicht genau wie die Wärme verhält.

Dieselbe Differenz muß sich also auch bei allen Körpern finden, deren Structur der des Holzes mehr oder weniger ähnlich ist. Um solches durch den Versuch nachzuweisen, habe ich mehrere Cartonstreifen, welche ungefähr $\frac{1}{3}$ mm dick, 12 bis 13 Centim. lang und 10 bis 12 mm breit waren, so zusammengefügt, daß sie ein Parallelepipedum bildeten, welches eben so lang als breit war, und habe dann beobachtet, daß ein solches die Reibungselektri-

cität besser in der Richtung der Länge der Cartonstreifen, als der Breite nach leitet, gerade wie es bei den Hölzern geschieht. Wenn man außerdem die Cartons mit Seidenschnüren sehr fest aneinander bindet, ist die Differenz der Leitungsfähigkeit geringer, als wenn man sie locker zusammenbindet. Derselbe Versuch kann gemacht werden, wenn man Papier anstatt des Cartons nimmt, und es wird hierzu genügen, ein oder zwei kleine ungebundene Bücher, welche zusammen eine Dicke von 1000 Seiten haben, zu benutzen; man wird beobachten können, daß die Elektrizität der Maschine mehr Widerstand findet, wenn sie von Blatt zu Blatt geht, als wenn sie dieselben der Länge nach durchläuft.

Damit jedoch diese Versuche gut ausfallen, muß man sie mit vorher durch Chlorcalcium oder im Ofen ausgetrockneten Cartons oder Büchern machen, weil sie sonst, wie es bei den Hölzern der Fall ist, zu sehr leitungsfähig seyn würden, um eine Differenz bei dem Experimente mit der Elektrisir-Maschine bemerken zu lassen. Der Unterschied zwischen den Cartons und dem Holze würde, von unserem Gesichtspunkte aus, in nichts anderem bestehen, als daß das Parallelepipedum von Papier oder Carton, welches untersucht wurde, aus einigen hundert Schichten, und der Holzstab aus Millionen von Fasern, welche mehr oder weniger unter einander gesondert sind, zusammengesetzt ist.

Zuletzt füge ich noch hinzu, daß die Verschiedenheit der Leitungsfähigkeit der Hölzer nicht (wie ich anfangs vermuthet hatte) einer verschiedenen Leichtigkeit des Austrocknens oder Feuchtwerdens, welche beide Stäbe vermöge ihrer verschiedenen Structur vielleicht besitzen könnten, zuzuschreiben ist; erstens weil der Unterschied der Leitungsfähigkeit zwischen beiden Stäben sich noch zeigt, wenn man beide mehre Monate an die trockne Luft stellt, so daß beide gleichmäÙig austrocknen konnten. Zweitens, würde die oben gemachte Voraussetzung für den Unterschied der elektrischen Leitungsfähigkeit, welche sich bei den Holzscheiben und viereckigen Tafeln zeigt, nicht gelten,

weil bei diesen ein größeres Austrocknen nach einer Richtung hin nicht denkbar ist. Und drittens will ich noch bemerken, daß wenn die besagte Erscheinung einer solchen Ursache zuzuschreiben wäre, sie sich in der entgegengesetzten Richtung zeigen müßte (d. h. die mit den Fasern parallel geschnittenen Hölzer müßten minder gut leiten, als die zu jenen perpendikulär geschnittenen), jedesmal wenn die Hölzer, nachdem sie getrocknet waren, die Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft anzogen. Deshalb werden die der Quere nach geschnittenen Hölzer, wenn sie die Eigenschaft haben, in einem trockenen Luftkreis leichter auszutrocknen als die anderen, durch analoge Ursache größere Leichtigkeit haben, die Wasserdämpfe der Atmosphäre anzuziehen und bessere Leiter zu werden, wenn sie sich in einem feuchten Luftkreise befinden. Nichtsdestoweniger ist dies nicht der Fall: Hölzer, welche von mir gänzlich ausgetrocknet und so ganz isolirend gemacht waren, nahmen, nachdem sie einige Tage der freien Luft ausgesetzt waren, eine solche Leitungsfähigkeit an, daß sie die gewöhnliche Erscheinung darboten, d. h. in der Richtung der Fasern besser leiteten, als in der anderen.

Aus allen diesen Gründen können wir nur die erste Erklärung als diejenige beibehalten, aus der die Erscheinung ihren Ursprung hat.

4. Leitungsfähigkeit des Holzes für den elektrischen Strom.

Wenn das Holz mit Wasser getränkt ist, wird es, wie wir sagten, so leitungsfähig, daß man einen volta'schen Strom hindurchleiten kann. Jedoch auch in diesem Falle ist es leitungsfähiger in der Richtung seiner Fasern, als in der auf diesen senkrechten Richtung. Um dieses zu erproben, brachte ich in den Kreis einer Säule von 4 bis 6 Bunsen'schen oder auch mehr Elementen, welche ein Galvanometer enthielt, die gleiche Länge einer gut in Wasser getränkten Holztafel, und zwar so, daß einmal der Strom die Tafel in der Richtung der Fasern, und das andre Mal in der auf letzteren senkrechten Richtung durchlief, und

beobachtete, daß in beiden Fällen die galvanometrischen Ablenkungen unter einander sehr verschieden waren, obgleich ich immer unter analogen Umständen experimentirte. Um die Tafel in Verbindung zu setzen, steckte ich die Leitungsdrähte der Säule in zwei schon vorher in die Tafel gemachte Löcher. Hier sind die mit verschiedenen Holztafeln von verschiedener Dicke und Breite erzielten Resultate angegeben.

1. Tafel von Pappelholz, 6^{mm} dick.

Die Rheophore in 168^{mm} Distanz sind

an der Tafel befestigt in der Richtung	Galvanometrische impulsive	Ablenkungen definitive
der Fasern	über 90°	48°
senkrecht auf den Fasern	65	34
der Fasern	über 90	48
senkrecht auf den Fasern	70	36

2. Tafel von Tannenholz, 20^{mm} dick.

164^{mm} Distanz

der Fasern	80	40
senkrecht auf den Fasern	43	21
der Fasern	81	40
senkrecht auf den Fasern	46	21

3. Tafel von Nußbaumholz, 15^{mm} dick.

85^{mm} Distanz

der Fasern	25	13
senkrecht auf den Fasern	8	3
der Fasern	24	12
senkrecht auf den Fasern	10	3
der Fasern	24	12
senkrecht auf den Fasern	8	3

Vorstehende Resultate zeigen deutlich, daß der Strom beim Durchlaufen des Holzes weniger Hinderniß in der Richtung der Fasern als in einer anderen findet. Die Ursache dieser Verschiedenheit entspricht den Beobachtungen bezüglich der Fähigkeit der Leitung für Reibungs-Elektricität, d. h. das Holz ist in jener Richtung viel compacter und

geschlossener, als in der anderen. Bei diesen Versuchen hat, wie es scheint, die Länge des Holzes wenig Einfluß auf dessen Widerstand, da dieser immer sehr groß und im Verhältnisse zu der übrigen Kette unendlich ist.

Am Schlusse will ich nicht zu bemerken unterlassen, daß die Hölzer die sonderbare Eigenschaft haben, die mit Elektrizität beladenen Körper langsam zu entladen. Wenn man nämlich der Elektrisirmaschine einen mit dem Boden in Verbindung stehenden Holzstab nahe bringt, wird man zwischen dem Holze und dem Conductur der Maschine eine Reihe von Fünkchen entstehen sehen, die nach der Art von ebensovielen leuchtenden Fäden, von einem eigenthümlichen Geprassel begleitet, die Maschine zum größten Theile oder auch ganz ihrer Spannung berauben, fast wie es Spitzen thun würden. Eine ähnliche Eigenschaft des Holzes, die Schnelligkeit der Entladung zu vermindern, bemerkt man auch, wenn es sich um die in großen Batterien angehäuften Elektrizität handelt, weshalb auch sehr starke Entladungen, nachdem sie einen Holzstab durchlaufen haben, zu gleicher Zeit unseren Körper durchlaufen können, ohne in demselben Störung hervorzubringen. Ich experimentirte mit einer Batterie von 9 großen Leydener Flaschen, welche durch ungefähr 100 Umdrehungen einer sehr großen Elektrisirmaschine so stark als möglich geladen waren, und endlud sie dann mit meinen Armen, ohne einen Schlag zu fühlen, wenn ich in die Kette ein gut leitendes Stück Holz gebracht hatte. Das Holz konnte in einer beliebigen Richtung geschnitten seyn, und die Entladung war vollständiger, wenn man ein nicht zu ausgetrocknetes Holz anwandte, weil dieses besser leitet. Indem man also so verfährt, ist die Entladung nicht augenblicklich; theilweise Entladungen beginnen sich zu äußern, wenn das Holz kaum 2 oder 3 Centim. von einer der Belegungen der Batterie absteht, und sie fahren fort, indem sie von einem violetten Lichte und einem eigenthümlichen Brausen begleitet sind, bis die Kette geschlossen und die totale Entladung der Batterie erfolgt ist. Diese Entladung kann auch mehr als eine Secunde

dauern. Was die Länge des anzuwendenden Holzstabes betrifft, kann ich sagen, daß der Versuch ausgezeichnet gelang, als ich dazu einen Buchenstab, welcher nicht ausgetrocknet und in der Richtung seiner Fasern geschnitten war, anwandte und ihn auf eine Länge von nur 6 oder 7 Centim. in die Kette einschaltete. Wenn ich hingegen einen noch kürzeren Stab anwandte, fing ich an, in den Gelenken der Finger einen kaum bemerkbaren Schlag zu fühlen. In diesem Falle indessen konnte ich den Holzstab nicht noch mehr verkürzen, weil ich dem Belege der Batterie mit den Fingern so nahe war, daß ich eine directe Entladung befürchten mußte. Dieser Versuch kann nicht mit im Wasser getränkten Hölzern gemacht werden, weil sonst die Entladung augenblicklich seyn würde, wie wenn man mit einem voll Wasser gefüllten Glasrohre experimentirte, und der Schlag auch durch den einfachen Funken der Maschine bemerkbar würde.

Diese Erscheinung kann auch nicht mit der der Spitzen verglichen werden, weil sie sich zeigt, wenn man Hölzer mit ganz runden und geglätteten Enden dazu nimmt, und auch wenn man Holzstäbe anwendet, deren Enden mit polirten Messingkugeln versehen sind. Diese Erscheinung, übereinstimmend mit anderen ähnlichen, ist dem großen Widerstande des Holzes beim Durchströmen der Elektrizität zuzuschreiben, durch den die Entladung so verzögert wird, daß sie eine berechenbare Zeit dauert, öfters länger als eine Secunde. Und gerade hierdurch geschieht es, daß die Elektrizität der Flasche, nachdem sie einen Holzstab in Richtung seiner Fasern durchströmt hat, die Nadel eines Galvanometers ablenkt, und diese Abweichungen stehen in einem gewissen Verhältnisse zu der Intensität der Entladung. Hier nachstehend sind die Resultate eines mit einem Galvanometer mit kurzem Drahte, welcher gerade der des Melloni'schen Thermomultiplikator ¹⁾ war, und mit einer Batterie von neun großen Flaschen, welche zu verschiedenen

1) Ich war gezwungen, mit einem solchen Galvanometer zu experimentiren, da kein anderes zu meiner Verfügung stand.

Graden des Henley'schen Elektroskops geladen waren, gemachten Versuchs angegeben.

Entladung der Batterie, geladen zu Abweichung des Galvanometers

10°	3°
20	6
30	8
40	10
50	15 .

In Bezug auf den durch die verschiedenen Dimensionen des Holzes bei derartigen Experimenten erzielten Effekt, kann man ganz im Allgemeinen sagen, daß die längeren und dünnen Hölzer gröfseren Widerstand leisten und den Effekt der Entladung am Galvanometer am meisten abschwächen.

Folgerungen. Wir können jetzt also sagen:

1. Daß die Hölzer, wie alle Körper, einen Wärme-Ausdehnungs-Coëfficienten besitzen, welcher mit dem Wachsen der Temperatur steigt;

2. Daß die Hölzer in der Richtung ihrer Fasern den kleinsten Wärme-Ausdehnungs-Coëfficienten haben, in der zu den Fasern senkrechten Richtung aber den gröfsten, welche beiden beim Buchsbaum in einem Verhältnisse von 1 : 25 stehen.

3. Daß die Hölzer einen durch Einsaugung von Wasser erzeugten Ausdehnungs-Coëfficienten haben, der in der Richtung der Fasern am kleinsten, in der mit diesen senkrechten Richtung aber am gröfsten ist;

4. Daß die Hölzer die Reibungs- und Volta'sche Electricität weit besser in der Richtung ihrer Fasern, als in der auf diesen senkrechten Richtung leiten, was bei der Fichte bis zu dem Verhältnisse von 1 : 46,5 steigt (wenn man die in der Tafel auf Seite 28 angeführten Nummern in Betracht zieht);

5. Daß die Hölzer die Fähigkeit haben, die elektrischen Entladungen außerordentlich zu schwächen, weshalb große, längs dem Holze entladene Batterien keine Zuckungen erzeugen, aber das Galvanometer in einer gewissen Proportion mit der Intensität der Entladung abweichen machen.

IV. *Zur Geschichte und Theorie des Waagebarometers; von R. Radau.*

Das von Toricelli um die Mitte des 17ten Jahrhunderts erfundene Gefäßbarometer besteht im Wesentlichen aus einer luftleeren Glasröhre, welche in Quecksilber taucht; die Höhe der im Glase befindlichen Flüssigkeitssäule über dem Spiegel des Quecksilberbades misst den atmosphärischen Druck. Hält man nun aber das Rohr frei in der Hand, so fühlt man, daß es sich nicht im Gleichgewicht befindet, sondern einzusinken strebt. Es trägt in der That das Gewicht der ganzen Barometersäule, denn der auf der luftleeren Kammer von aussen lastende Luftdruck ist dieser gleichzusetzen. Aus dieser Bemerkung ergiebt sich, daß der atmosphärische Druck auch durch das Gewicht der frei schwebenden Barometerröhre, oder durch den verticalen Stand derselben gemessen werden kann. Diefes ist das Princip des *Waagebarometers*, welches Samuel Morland zwischen 1670 und 1680 erfand und mit welchem er vor König Carl II. experimentirte. Es ist unter den Namen *steelyard-barometer* vielfach beschrieben worden¹⁾; Muncke empfiehlt dasselbe als zweckmäfsig, höchst empfindlich und leicht zu beobachten. Das *steelyard-barometer* besteht aus einem einfachen Glasrohr, welches an dem kurzen Arm einer Schnellwaage hängt und in ein Quecksilberbad eintaucht. Die Schnellwaage ist hier nichts anderes als ein leicht beweglicher Hebel, dessen längerer Arm einen getheilten Gradbogen durchläuft, auf welchem der Luftdruck empirisch verzeichnet ist.

Der Versuch, welcher diesem Apparat zu Grunde liegt,

- 1) *Encyclopaedia Britannica*. — *Encyclopaedia von Rees*. — Hutton's Math. Wörterb. Bd. I, S. 208. — Gehlers phys. Wörterb. Bd. I, S. 774. — Marbach's Wörterb. Bd. I, S. 157 der ersten, S. 673 der zweiten Auflage. — August's Wörterb. Bd. I, S. 245. — Radau, *Etudes sur l'Exposition de 1867*. Paris, 1867, S. 18.

findet sich schon erläutert in Cotes' Vorlesungen über Hydrostatik (von Schmidt 1747 herausgegeben), wo er Wallis zugeschrieben wird; ebenso in der Physik von Desaguliers (Paris, 1751), so viel mir erinnerlich auch bei Muschenbroek und anderen älteren Autoren. Morland's Erfindung erwähnt Magellan in seiner Abhandlung über die Barometer¹⁾. Er sagt, er habe in London ein solches Barometer, das von Adams 1760 für den König Georg III. construiert worden, gesehen, und ein zweites, von Sisson construirtes, für sich angekauft und wesentlich verbessert: er beschreibt dasselbe weitläufig und giebt auch davon eine Abbildung. Das »statische Barometer« von Magellan hängt an einem gleicharmigen Hebel und ist durch ein Gegengewicht balancirt; die Röhre sowohl als das Gegengewicht sind über Kreisbogen aufgehängt, welche an den Enden des Waagebalkens sitzen; die Axe dieses letzteren ruht auf Frictionsrollen; eine verticale Zunge durchläuft einen getheilten Gradbogen. Magellan bemerkt ausdrücklich, daß eine größere Wirkung dadurch erzielt werden kann, daß man die Barometerkammer *erweitert*. Er beschreibt schließlichs einen Registrirapparat, den er *météorographe perpétuel* nennt, und der dazu bestimmt ist, die Temperatur, den Barometerstand, die Feuchtigkeit, die Richtung und Stärke der Winde, die Verdunstung, ja sogar die Fluthhöhen, auf einem durch ein Uhrwerk bewegten Papierblatte zu verzeichnen. Für die Registrirung der Temperatur wählt er ein Metallthermometer, für den Luftdruck das Waagebarometer. Er spricht auch von einem auf das Princip des Waagebarometers gegründeten *perpetuum mobile*, welches ein gewisser Coxe in London für Geld sehen liefs; hier war das Rohr ebenso, sowohl als das Gefäß an Ketten aufgehängt, die über Rollen gingen und durch ihre Bewegung ein Uhrwerk aufzogen, welches auf diese Art nie stille stand. Becker hat etwas ähnliches vorgeschlagen²⁾.

1) J. G. von Magellans Beschreibung usw. Leipzig, 1782. — Auch in Roziers *Journal de physique* (Paris, 1782).

2) Gött. gel. Anz. 1775, S. 97.

Im Jahre 1791 theilte Arthur Maguire¹⁾ der Dubli-
ner Academie die Beschreibung eines Barographen mit, der
auf demselben Princip beruht. Hier wird ein oben erwei-
tertes Barometerrohr durch einen Holzring, der am unteren
Ende sitzt, in Quecksilber schwimmend erhalten; am oberen
Ende trägt es einen Bleistift, welcher auf einer durch ein
Uhrwerk fortbewegten Tafel den Luftdruck continuirlich
verzeichnen soll. Nach der Figur zu urtheilen, würde die-
ses System nur ein labiles Gleichgewicht möglich machen,
weil der Holzschwimmer ganz *unter* der Quecksilberober-
fläche liegt.

Minotto²⁾ hat im Jahre 1831 ein Waagebarometer
beschrieben, bei welchem das Rohr oben und unten erwei-
tert ist und an einer um eine Rolle gewickelten Schnur
hängt; das Gegenwicht hängt an einer Schnur, die über eine
mit der Rolle fest verbundene Schnecke geht. Minotto
behauptet (irrthümlicher Weise), daß dies Barometer von
der Temperatur usw. abhängig sey. Die Baroskope von
Caswell, Cooper und Bertoni beruhen auf ähnlichen
Voraussetzungen, sind aber nicht luftleer und deshalb un-
genau.

Im Januar 1857 machte Pater Secchi in Rom ein
Waagebarometer bekannt, das er für neu ausgab, welches
aber in seiner ersten Construction mit dem Morland'schen
identisch war, und etwas später nur insoweit abgeändert
wurde, daß die Barometerkammer erweitert und das Rohr
an einem Winkelhebel aufgehängt erschien³⁾. Amici und
Forbes erhoben sofort Reclamationen zu Gunsten von
Minotto, Morland und Magellan, Pater Secchi nahm
aber davon, seiner Gewohnheit getreu, keine Notiz; so ist
es gekommen, daß er in mehreren Lehrbüchern als Erfin-
der des Waagebarometers citirt wird. Bald darauf publi-
cirte ein anderer italiänischer Physiker, Armellini, die

1) *Transact. Irish. Acad. Mai 1791. T. IV, p. 141.*

2) *Dizionario tecnologico, Venedig 1831, T. II, p. 376.*

3) *Album di Roma, 1857. — Atti dei Nuovi Lincei. 1857. — Nuovo Cimento, 1857; etc.*

Beschreibung eines »hydrargyrostatischen« Barometers, welches durch einen Holzmantel in der Flüssigkeit schwimmend erhalten werden sollte. Im Jahre 1860 ließen die P. P. Cecchi und Antonelli in Florenz ein großes Waagebarometer nach dem Magellan'schen System construiren und öffentlich aufstellen; hier ist die Kammer oben erweitert und das Rohr unten von einem mit Quecksilber theilweise gefüllten Blechmantel umgeben. Bei dem Florentiner, wie bei dem Römischen Waagebarometer ist übrigens das Rohr von Eisen. Um dieselbe Zeit construirte auch A. King einen Barographen dieser Art für das Observatorium zu Liverpool; hier hängt die Röhre an einer Kette, welche über ein Rad geschlungen ist, und das Gegengewicht trägt einen Schreibstift; ein Holzmantel umgiebt den untern Theil der Röhre. Wild hat für den Berner Meteorographen ein dem Secchi'schen ähnliches System adoptirt. Das Waagebarometer, welches zu dem auf der Pariser Ausstellung befindlichen Meteorographen von Secchi gehörte, war dem Florentiner Barometer nachgebildet; das eiserne Rohr, mit erweiterter Kammer und Holzmantel, hing an einem gleicharmigen Hebel, durch ein Gegengewicht balancirt. Der Waagebalken, sowie auch die Röhre und das Gegengewicht, waren durch Messerschneiden aufgehängt. Um seitliche Ausweichungen des Holzschwimmers zu vermeiden, wurde die Röhre durch eine horizontale Bläuelstange geführt. Eine an dem Waagebalken befestigte verticale Zunge wirkte auf ein Watt'sches Parallelogramm, welches den Schreibstift trug. In seiner ersten Publication behauptet Secchi, ganz wie Minotto, sein Barometer sey von Temperatureinflüssen usw. unabhängig. Er hat sich später überzeugt, daß dieß bei dem im Jesuitencollegium zu Rom aufgestellten Barometer nicht der Fall ist, dann aber dieselbe Behauptung in Bezug auf den in Paris von ihm ausgestellten Apparat aufrecht zu halten gesucht. — Der Erfinder der Metallbarometer, Vidi, hat im Jahre 1863 eine andere Modification des statischen Barometers ersonnen: die Röhre ist fest, das Gefäß beweglich, es schwimmt *unter* der Flüssig-

keit. Diefes wird dadurch erreicht, dafs eine hohle Stange aus der Mitte des Gefäfses in die Röhre hinaufgeht: Die Stange ist am oberen Ende geschlossen und trägt gewissermafsen das Gefäfs. Man kann den Apparat auch aus zwei übereinander gestülpten Glasglocken zusammensetzen, zwischen welche man Wasser giefst¹⁾. Ganz kürzlich hat endlich Armellini²⁾ sein statisches Barometer dahin verändert, dafs er eine oben mit einer hohlen Blechkugel versehene Röhre in ein tiefes, mit Quecksilber und Glycerin gefülltes Gefäfs taucht; die Blechkugel dient als Schwimmer.

Was nun die Theorie dieser Instrumente anlangt, so ist dieselbe nur sehr unvollständig behandelt worden. Die Secchi'schen Formeln sind theils unbrauchbar, theils sinnlos; die von Armellini gegebenen sind zum grofsen Theil unrichtig. Im Jahre 1862 gab ich im Cosmos eine Formel, die für das Armellini'sche und für das Florentiner Barometer gilt, und zu welcher etwas später auch P. Antonelli gelangte³⁾. Erst im vergangenen Jahre jedoch habe ich die Theorie des Waagebarometers eingehender untersucht, und ich hoffe, dafs die nachfolgenden Entwicklungen wenigstens dazu dienen werden, Experimental-Untersuchungen zu erleichtern.

Bezeichnen wir durch β den atmosphärischen Druck in Millimetern, so ist $\beta(1 + qt)$ die Höhe der Quecksilbersäule im Barometer, wo $q = 0,00018$ die Ausdehnung des Quecksilbers für einen Centesimalgrad bedeutet. Denken wir uns nun das Rohr und das Gefäfs in vertikaler Richtung beweglich und durch die Gegengewichte F , G balancirt, so ist leicht zu beweisen, dafs sich Rohr und Gefäfs bei steigendem Luftdruck einander nähern und bei fallendem von einander entfernen müssen, so dafs also ihre wechselnde Entfernung ein Mittel an die Hand giebt, den atmosphärischen Druck unabhängig von der Beobachtung der

1) *Les Mondes*, T. III, p. 25.

2) *Les Mondes* 1868 t. XVI. p. 201.

3) P. Filippo Cecchi. *Il barometro areometrico a bilancia*. Nuovo Cimento, 1862.

Quecksilbersäule zu messen. Man sieht auch sofort, daß Instrumente dieser Art sich ganz besonders für graphische Registrirung eignen. Um die Entfernung des Rohrs vom Gefäfs leichter zu beobachten, ist es zweckmäfsig, entweder das Rohr oder das Gefäfs unbeweglich zu machen: das eine der hypothetischen Gegengewichte F , G bedeutet dann den *Widerstand* des Stützpunkts, die Formeln bleiben aber immer dieselben.

Sey jetzt noch Q das Gesamtvolum des im Apparat vorhandenen, M das Volum des im Rohre befindlichen Quecksilbers; das Rohr mag dabei von beliebiger Form seyn. Mit V bezeichnen wir ferner den Inhalt des Quecksilberbades, mit *Einschlufs* des Raumes Z , welchen das untere Ende des Rohres einnimmt. Es ist also

$$Q - M = V - Z$$

das Volum der das Rohr umgebenden Flüssigkeit. Ich bemerke hier ein für alle mal, daß unter Z nicht ein ringförmiger, sondern ein *voller* Raum verstanden wird; der Hohlraum des eingetauchten Theils der Röhre ist also in Z mit einbegriffen, und das diesen Hohlraum erfüllende Quecksilber ist ebenso in M mit einbegriffen; diese Voraussetzungen dienen dazu, die Formeln zu vereinfachen, und ich hoffe, daß kein Mißverständniß daraus entstehen wird. Wir werden ferner die Gewichte immer durch äquivalente Quecksilbervolumen von der Temperatur des Apparats ausgedrückt denken, um die Dichtigkeits-Factoren in den Formeln zu vermeiden. Diese *reducirten Gewichte* dehnen sich also ganz wie das Quecksilber im Apparat aus, wenn die Temperatur sich verändert. In diesem Sinne bezeichnen wir z. B. durch T das reducirte Gewicht des leeren Barometerrohres, durch F und G die reducirten Gegengewichte, usw.

Addiren wir zu V das reducirte Gewicht des leeren Gefäßes, so erhalten wir den Druck $= G$, welchen das Gefäfs auf seine Unterlage übt. Daraus folgt, daß V gleich dem Gegengewicht G , weniger dem Gewichte des leeren Gefäßes ist: bleibt also G constant, so ist auch V constant, und das Niveau bleibt im Gefäße unverändert.

Der Luftdruck, welcher auf die Barometerkammer von außen wirkt, ist gleich der inneren Quecksilbersäule, welche durch den in der Flüssigkeit von unten nach oben wirkenden Druck getragen wird; man kann beide mit einander vertauschen, d. h. den äußeren Luftdruck um das ganze Barometer herum als äquilibrirt betrachten und dagegen die Quecksilbersäule zum Gewichte des Rohrs hinzurechnen. Daraus folgt, daß das Gegengewicht F und der Auftrieb Z dem Gewichte $T + M$ das Gleichgewicht halten, also

$$T - F + M - Z = 0.$$

Wir hatten bereits

$$V - Q + M - Z = 0,$$

folglich:

$$V = Q + T - F.$$

Man sieht hieraus, daß V constant bleibt, wenn F sich nicht ändert. Benutzt man ein unveränderliches Gegengewicht, dessen äquivalentes Volum F sich nur mit der Temperatur ändert, so ändert sich V ebenfalls nur mit der Temperatur; V stellt dann ein Quecksilbervolum von constantem Gewichte vor, und das Niveau steigt oder fällt in dem Gefäße nur in Folge von Temperaturschwankungen, das Gefäß ist dann also im wahren Sinne des Wortes ein *Thermometer*. Man sieht übrigens, daß in diesem Falle auch G constant ist. Die Summe $F + G$ ist offenbar $= Q + T$, plus dem Gewichte des leeren Gefäßes.

Kehren wir nun zu dem allgemeinen Fall zurück und nehmen wir an, daß der Luftdruck um m Millimeter und die Temperatur um 1 Grad über Null steigt. Die Höhe der Quecksilbersäule wird jetzt $\beta + m + q\beta$. Denken wir uns alle festen Theile des Apparats (Gefäß, Rohr, Unterlage, Waagebalken, Schreibstift, usw.) zusammenhängend und sich gleichförmig ausdehnend, und nennen wir e den linearen Dilatationscoefficienten dieser Theile. Wenn diese Bedingung auch in der Wirklichkeit nie genau erfüllt ist, so ändert das doch die Formeln nur sehr wenig. Wenn sich nun die Flüssigkeit vorerst um den Bruch $3e$ ausdehnt, wie das Volumen der festen Theile, so entsteht dadurch

keine relative Bewegung der Niveau's gegen die entsprechenden Marken; dergleichen Bewegungen entstehen nur durch die *scheinbare* Ausdehnung $q - 3e$ und durch den Druck m . Nennen wir p die Gröfse, um welche das Rohr in das Quecksilberbad einsinkt, und h die Gröfse, um welche das obere Niveau an der Röhrenwand steigt, so ist $h = p + m + (q - e)\beta$, denn die Quecksilbersäule, welche bereits um $e\beta$ zugenommen hat, muß jetzt noch um $m + (q - e)\beta$ zunehmen, da ihre Länge im Ganzen um $m + q\beta$ wachsen soll. Die Gröfsen p und h bedeuten hier also die scheinbaren Niveau-Änderungen, wie dieselben an dem Rohre selbst abgelesen werden würden.

Der Auftrieb Z wächst um Bp , wo B die Fläche des Querschnitts der Röhre in der Höhe des Quecksilberspiegels bedeutet; unter B verstehen wir wieder nicht die ringförmige, sondern die volle Fläche des Durchschnitts. Das Volumen M wächst um die Gröfse Ch , wo C die Oberfläche des inneren Niveau's bedeutet. Die einander gleichen Volumina $T - F$ und $V - Q$ dilatiren sich noch um die Gröfse $(q - 3e)(T - F) = (q - 3e)(V - Q)$. Wächst ausserdem das Gegengewicht um eine Gröfse f , etwa durch die Bewegung des Waagebalkens, so muß diese ebenfalls berücksichtigt werden. Die Gleichung $T - F + M - Z = 0$ giebt also:

$$(q - 3e)(T - F) - f + Ch - Bp = 0,$$

oder, indem man für h seinen Werth setzt,

$$f + (B - C)p = Cm + C(q - e)\beta + (q - 3e)(T - F).$$

Ebenso findet man:

$$f + (B - C)h = Bm + B(q - e)\beta + (q - 3e)(T - F).$$

Der äufsere Quecksilberspiegel erhebt sich um n über eine an der Wand des Gefäßes befindliche Marke, und das Volumen V wächst dadurch um En , wenn wir mit E die volle Oberfläche des Bades bezeichnen (mit Inbegriff der Fläche B). Die Gleichung $V = Q + T - F$ giebt uns daher:

$$En = (q - 3e)(Q + T - F) - f,$$

oder:

$$f + En = (q - 3e)V.$$

Die Gröſſe δ , um welche das Rohr gegen die Marke auf der Gefäſſwand ſinkt, iſt gleich der Differenz $p - n$. Setzen wir nun:

$$\varpi = \frac{EC}{E - B + C},$$

und

$$\begin{aligned}\tau &= (q - e)\beta + (q - 3e)\left(\frac{T - F}{C} - \frac{B - C}{C} \frac{V}{E}\right) \\ &= (q - e)\beta + (q - 3e)\left(\frac{T - F}{\varpi} - \frac{B - C}{C} \frac{Q}{E}\right),\end{aligned}$$

ſo finden wir leicht:

$$\frac{1}{\varpi}f + \frac{B - C}{C}\delta = m + \tau.$$

Iſt das Gefäſſ beweglich und das Rohr feſt, ſo braucht man in dieſer Formel bloß $V - Q$ an die Stelle von $T - F$ zu ſetzen. Die Gröſſe τ iſt offenbar der ſcheinbare Druck, oder der Fehler im beobachteten Luftdruck, welcher durch eine Temperaturerhöhung von 1 Grad entſteht. Der Ausdruck dieſes Fehlers iſt ganz unabhängig von der Einrichtung des Waagebarometers, er gilt ebenſowohl für das Morland-Magellan'sche System, wo F constant, als für das Minotto-Secchi'sche, wo F veränderlich iſt; er gilt ferner auch für die regiſtrirte Barometerhöhe. Man ſieht endlich auch, daſſ die Waagebarometer *compensirt*, d. h. von der Temperatur nahezu unabhängig gemacht werden können; dazu iſt nur nöthig, daſſ $\tau = 0$ wird. Iſt B größer als C , alſo $B - C$ positiv, ſo müßte man das Gefäſſ wie ein Thermometer, mit weitem Boden und engem Halse conſtruiren, um das Verhältniß $V : E$ zu vergrößern, und durch die Erhebung $(q - 3e)\frac{V}{E}$ des Quecksilberspiegels im Gefäſſe das Glied $(q - e)\beta$ im Ausdruck von τ zu neutralisiren. Iſt aber B kleiner als C , wie bei dem Barometer des Jeſuitencollegiums, ſo wird $B - C$ negativ, und man muß dann im Gegentheil E vergrößern, um das Glied $(q - 3e)\frac{V}{E}$ zu verkleinern; auſerdem muß man ſuchen F größer als T zu machen; es wird aber immer ſchwer ſeyn,

in diesem Falle die Compensation zu erreichen. Bei Barometern dieser letzten Gattung wird die Temperaturcorrection gewöhnlich nahezu durch das erste Glied ausgedrückt seyn, sie wird sich also nur wenig von derjenigen des gewöhnlichen Barometers unterscheiden, wie das auch Secchi bei seinem Barometer in Rom bemerkt hat. Von dem in Paris ausgestellten Waagebarometer behauptete er dagegen, auf ganz puerile Gründe gestützt, daß die Temperatur auf dasselbe keinen Einfluß haben könnte. Es war hier $C=28$, $B=38$, $E=72$ Quadrat-Centimeter, $T-F=Z-M=770$ Cubikcentimeter, die Tiefe des cylindrischen Bades $\frac{V}{E}=39$ Centimeter und $\beta=76$ Centim.; ferner $e=0,000012$ für Eisen, also $q-e=0,000167$ und $q-3e=0,000143$. Es folgt daraus $\tau=1,14$ Millim. für 10 Grade. Für das römische Barometer hat man, wie für ein gewöhnliches, $\tau=1,30$ Millimeter, also nur wenig mehr, als für das Pariser. Um das letztere zu compensiren, hätte man die Tiefe des Quecksilberbades auf $3^m,26$ bringen, oder aber den Boden des Gefäßes erweitern und die Oberfläche E verengern müssen.

Wir können im Folgenden von der Temperatur abstrahiren und brauchen nur noch die Gleichung

$$\frac{1}{\omega} f + \frac{B-C}{C} \delta = m$$

zu untersuchen. Man sieht leicht, daß ω die bewegende Kraft ist, welche einer Druckänderung von 1 Millim. entspricht. Vergrößert man nämlich F um $f=m\omega$, so wird $\delta=0$, d. h. das Rohr bleibt unverrückt; $m\omega$ ist also die Kraft, welche dem hinzukommenden Druck m das Gleichgewicht hält, oder die bewegende Kraft dieses Druckes; ω ist also die bewegende Kraft, mit welcher ein Druck von 1 Millim. auf den Apparat wirkt. Will man ω in Grammen ausgedrückt haben, so ist, wenn B , C und E in Quadratcentimetern gegeben sind,

$$\omega = 1^{\text{st}},36 \frac{CE}{E-B+C}$$

Ist ω bekannt, so kann der Luftdruck durch Beobachtung

des Gewichtes f , welches das Rohr in einer fixen Lage erhält, *gewogen* werden; man muß nur nicht vergessen, daß auch hier die Températurecorrection zu berücksichtigen ist, was Minotto und Secchi übersehen haben. Will man den Apparat sehr empfindlich machen, so muß man ω zu vergrößern suchen, indem man die Kammer C erweitert, und E sehr groß nimmt, wenn $B < C$, dagegen sehr klein, wenn $B > C$. Für das Pariser Barometer war $\omega = 44$ Gr., für das Florentiner ist $\omega = 37$ Gr. (weil $B = 30$, $C = 21$, $E = 39$), für das in Rom aufgestellte $\omega = 34$ Gr. (da $B = 3$, $C = 26$, $E = 636$).

Wir müssen nun die Bedingungen für die Stabilität des Gleichgewichts aufsuchen. Wenn das Rohr bei unverändertem Luftdruck ($m = 0$) um eine GröÙe δ dem GefäÙ näher gebracht wird, so kann es in der neuen Lage durch ein Gegengewicht

$$f_0 = -\omega \frac{B-C}{C} \delta$$

festgehalten werden. Wächst aber F in Wirklichkeit um eine GröÙe f , so bringt der UeberschuÙ $f - f_0$ Bewegung hervor. Soll nun das Gleichgewicht stabil seyn, so muß diese Bewegung rückwärts, d. h. gegen die alte Gleichgewichtslage gerichtet seyn, es muß also das Rohr steigen, oder $f - f_0$ positiv seyn. Diese Bedingung wird durch ein unveränderliches Gegengewicht immer erfüllt, wenn $B > C$, denn in diesem Falle ist $f = 0$ und f_0 negativ. Ist aber $B < C$, also f_0 psitiv, so muß F variiren, und zwar bei einer Bewegung δ um eine Quantität f , welche grÙer ist als $\omega \frac{C-B}{C} \delta$.

Im ersten Falle ($B > C$) ist also immer Stabilität im vertikalen Sinne durch ein constantes Gegengewicht zu erreichen, und die Gleichung wird einfach:

$$\delta = \frac{C}{B-C} m;$$

die GröÙe δ , um welche das Rohr sich dem GefÙe nähert, ist dem Zuwachs des Luftdrucks *proportional*, wenn das

Verhältniß der Durchschnitte B und C constant bleibt, was z. B. bei einem cylindrischen Rohr immer der Fall ist.

Im zweiten Fall ($B < C$) muß die Stabilität des Gleichgewichts künstlich durch variable Gegengewichte erreicht werden. Auch in diesem Fall kann man es jedoch dahin bringen, daß die Bewegung δ zu m in einem constanten Verhältniß steht. Dazu ist nur erforderlich, daß f eine lineare Function von δ sey. Läßt man z. B. das Gegengewicht F in ein gesondertes Quecksilberbad tauchen, in welchem dasselbe auf- und absteigend einen veränderlichen Auftrieb erfährt, so wird $f = k\delta$, und wir haben:

$$m = \left(\frac{k}{\omega} - \frac{C-B}{C} \right) \delta.$$

Es ist hier vorausgesetzt, daß die Röhre beweglich und das Gefäß fest ist; wäre das Umgekehrte der Fall, so müßte man das Gegengewicht G auf ähnliche Weise veränderlich machen. Die Temperaturcorrection wird hier um ein Glied vermehrt, welches von den Dimensionen des Gegengewichts und seines Gefäßes abhängt. In dem betrachteten Fall ist dieses Glied additiv, wenn F ein beweglicher Stempel ist, welcher in ein fixes Gefäß taucht: es würde subtractiv seyn, also die Compensation erleichtern, wenn F ein auf- und absteigendes Gefäß wäre, in welches ein unbeweglicher Stempel tauchte. Handelt es sich dagegen um G , so wird die Compensation erleichtert, wenn G ein beweglicher Stempel ist, der in ein befestigtes Gefäß taucht.

Die obige Formel gilt auch für das Barometer von Minotto, bei welchem das Gegengewicht an einer Schnecke und das Rohr an einer Rolle hängt, wo also ebenfalls $f = k\delta$, weil der Hebelarm des Gegengewichts um eine der Rotation des Systems proportionelle GröÙe wächst, während andererseits δ derselben Rotation proportional ist. Minotto nimmt übrigens $B > C$, was bei diesem System nicht nöthig gewesen wäre, da es für die Stabilität hinreicht, daß

$$k > \omega \frac{C-B}{C}.$$

Bei dem älteren Secchi'schen Barometer wird F durch

die Bewegung eines Winkelhebels verändert, es ist deshalb f keine lineare Function von δ , und δ steht zu m in keiner einfachen Proportion. Diefs ist der Hauptfehler der Secchi'schen Construction.

Das System $B > C$, bei welchem das Gleichgewicht im verticalen Sinne immer stabil ist, wird durch eine gewöhnliche Barometerröhre immer realisirt, da hier der Durchmesser immer gröfser als das Caliber ist; bei Minotto findet ein ähnliches Verhältnifs statt, indem er eine oben und unten gleich stark erweiterte Röhre benutzt; bei Armellini, King, Cecchi und Antonelli und bei dem neuesten Secchi'schen Barometer ist die Kammer erweitert und der untere Theil des Rohrs von einem Mantel umgeben, dessen Basis gröfser als das Caliber der Kammer ist. Die Erweiterung der Kammer hat zum Zweck, die bewegende Kraft ω zu vergrößern, es wird dadurch aber auch der ganze Apparat schwerer, und der Vortheil ist nicht so bedeutend, als es anfangs scheint. Was nun die Aufhängerweise betrifft, so haben wir gesehen, dafs Morland das Rohr an den kurzen Arm eines geraden Hebels hängt; Magellan und Cecchi hängen das Rohr und das Gegengewicht an Kreishögen, welche die Enden eines Waagebalkens bilden, King verbindet beide durch eine über eine Rolle gelegte Kette; Secchi (1867) hängt beide durch Messerschneiden an einem Waagebalken auf. Das Gegengewicht F , auf den Hebelarm des Rohrs reducirt, ist hier überall constant, weil beide Hebelarme in gerader Linie liegen (bei einem Winkelhebel würde F nicht mehr constant seyn). Bei Armellini ist $F = 0$, da das Rohr frei schwimmt; diefs ist auch bei Maguire der Fall, aber das letztere System ist labil, weil hier $B < C$. Bei dem Vidi'schen Barometer mit beweglicher Cuvette ist G constant und gleich dem Quecksilbervolumen, welches die aus der Cuvette aufsteigenden Röhre füllen würde (vorausgesetzt, dafs diese Röhre ganz unter Quecksilber bleibt).

Wendet man, um $B > C$ zu bekommen, einen Holzmantel an, wie diefs Armellini und Secchi gethan haben,

so stößt man auf ein neues Hinderniß; das Gleichgewicht wird labil im *horizontalen Sinn*, das Rohr drängt gegen die Gefäßswand und wird aus dem Quecksilberbade herausgetrieben. Die Bedingungen für die horizontale Stabilität findet man folgendermaßen. Denken wir uns das Rohr beweglich, so wirkt darauf von unten nach oben das Gewicht F an der Spitze, und der Auftrieb Z im Triebpunkt (Schwerpunkt der verdrängten Flüssigkeit); das Gewicht $T + M = F + Z$ wirkt von oben nach unten im Schwerpunkt der Masse $T + M$ des gefüllten Rohrs. Giebt man dem Rohre eine sehr kleine Neigung i , so erfordert die Stabilität, daß die Resultante der parallelen Kräfte F , Z ihren Angriffspunkt *über* dem Schwerpunkt der schwebenden Masse hat, oder daß das Moment der Kraft F in Bezug auf diesen Schwerpunkt größer ist, als dasjenige der Kraft Z . Nennen wir ζ die Entfernung des Schwerpunkts vom Triebpunkt, und η diejenige des Schwerpunkts von der Spitze des Rohrs, so ist die Bedingung: $\eta F > \zeta Z$. Dabei wird aber vorausgesetzt, daß die Volumina Z und M ihre Form in Folge der Neigung nicht merklich ändern, daß also Schwerpunkt und Triebpunkt nicht verrückt werden. Sind die Kammer und der Mantel einigermassen weit, so muß dieser Umstand auch noch berücksichtigt werden, und man findet dann, daß die Formveränderung von M und Z zwei Kräftepaare erzeugt, welche den Quadraten der Kreisflächen C und B proportional sind; die vollständige Bedingung der horizontalen Stabilität wird endlich:

$$\eta F - \zeta Z + \frac{B^2 - C^2}{4\pi} > 0.$$

Für das Florentiner Barometer haben wir $F = 16$ kilogr. = 1180 Cubikcentimeter Quecksilber. Ferner $B = 30$, $C = 21$, $Z = 620$ bei einer Einsenkung von 205 Millim. Die Länge des Rohrs beträgt 1^m,064, der Schwerpunkt ist ungefähr in der Mitte, also $\eta = 53$, $\zeta = 43$ Centim. Also $35917 > 0$; die Bedingung ist reichlich erfüllt, und hätte mit weniger Aufwand von Quecksilber realisiert werden können. Bei dem Minotto'schen Barometer ist das horizon-

tale Gleichgewicht immer stabil, weil die glockenförmige Erweiterung wie ein mit Quecksilber gefüllter Mantel wirkt. Bei dem in Paris ausgestellten Barometer war diese Bedingung nicht erfüllt, weshalb Secchi genöthigt war, den unteren Theil des Rohrs durch eine Gelenkstange vertical zu erhalten!

Es erübrigt noch, die Bewegung der Hebelarme zu untersuchen, an welchen das Rohr oder das Gefäß aufgehängt wird. Hängt dasselbe an einer Schnur, die über einen Kreisbogen vom Radius r geht (Magellan, King, Secchi), so bleibt der Hebelarm horizontal und die Rotation ϱ ist proportional mit δ , denn wir haben $\delta = r\varrho$. Für die gewöhnliche Aufhängerweise am Endpunkt des Waagebalkens (Morland, Secchi) haben wir $\delta = r\varrho \cos a$, wo a die Neigung des Waagebalkens bedeutet. Wäre δ zu groß, um als Differenzial behandelt zu werden, so müßte man $\varrho \cdot \cos a$ durch $\sin a$ ersetzen, als $\delta = r(\sin a - \sin a_0)$ schreiben, oder einfach $\delta = r \sin a$, wenn für die horizontale Lage des Balkens $\delta = 0$ setzen, also $a_0 = 0$.

Bei dem römischen Waagebarometer ist das Gegengewicht II am Ende eines längeren Armes R befestigt, welcher mit dem unter dem Winkel a geneigten Arme r den Winkel $90^\circ + c$ macht. Dasselbe wirkt an der Spitze des Rohrs mit einer Zugkraft $F = W(\operatorname{tg} a + \operatorname{tg} c)$, wo wir durch W das reducirte Gewicht $II \frac{R}{r} \cos c$ bezeichnen. Die Rotation ϱ bringt ein Mehrgewicht $f = W(\operatorname{tg} a - \operatorname{tg} a_0)$, oder einfacher $f = \frac{W}{\cos^2 a} \varrho$ hervor. Hängt man das Rohr über einen Kreisbogen, der am Ende von r befestigt ist, so bleibt der Hebelarm des Rohrs stets horizontal, also $a = 0$, der Winkel c hört aber auf, constant zu seyn, er bedeutet dann die Neigung des Armes R gegen die Verticale. Wir haben in diesem Falle $F = II \frac{R}{r} \sin c$ und $f = W \cdot \varrho$. Führt man diese Werthe in die früher aufgestellte Gleichung zwischen m und δ ein, so erhält man

1. Für das alte Secchi'sche Schnellwaage-Barometer:

$$m = \left(\frac{W}{\varpi \cos^2 a} - \frac{C-B}{C} r \cos a \right) \varrho = \left(\frac{W}{\varpi \cos a} - \frac{C-B}{C} r \right) \sin a,$$

wobei $a_0 = 0$.

2. Für das über Kreisbogen hängende Rohr:

$$m = \left(\frac{W}{\varpi} - \frac{C-B}{C} r \right) \varrho = \frac{\pi R}{\varpi r} \sin c - \frac{C-B}{C} r \cdot c$$

wobei $c_0 = 0$.

Die Stabilität im verticalen Sinne erfordert hier, daß

$$\pi R \cos c > \varpi r^2 \frac{C-B}{C}$$

sey. Da der Factor, mit welchem ϱ multiplicirt ist, mit der Neigung der Waage sich ändert, so findet zwischen m und ϱ keine strenge Proportionalität statt. Dieser Uebelstand war besonders bei dem ursprünglichen Secchi'schen Barographen merklich, wo die Scale für niedrigen Druck weit ausgedehnter war, als für hohen. Um die Veränderlichkeit so gering als möglich zu machen, muß man den Arm, welcher das Rohr trägt, nahezu horizontal lassen ($a_0 = 0$), wie das Wild in Bern gethan hat. Man könnte freilich auch die Proportionalität dadurch erreichen, daß man der Kammer oder dem Mantel eine conische Form gäbe, und den Durchschnitt C , resp. B , durch die Gleichung bestimmte, welche erhalten wird, wenn wir $m = A \varrho$ setzen. Bedeutet hier nämlich A eine Constante, so wird nach dem Obigen:

$$\frac{W}{1.36} \left(1 + \frac{C-B}{E} \right) - A C \cos^2 a - (C-B) r \cos^3 a = 0,$$

also B oder C als Function von a bestimmt. Die zugehörigen verticalen Coordinaten des Umdrehungskörpers, dessen Durchschnitte B oder C vorstellen, können ebenfalls durch a ausgedrückt werden; wir haben nämlich:

$$p = \delta + n = \delta - \frac{f}{E} = r \sin a - \frac{W}{1.36 E} \operatorname{tg} a,$$

und

$$h = p + m = p + A a.$$

Dieses Mittel wäre aber sehr unbequem. Wir haben gezeigt, daß man die Stabilität erreichen kann, ohne die constante Scale zu opfern, wenn man einen *geraden* Waagebalken

anwendet und das Gegengewicht in eine Flüssigkeit taucht, oder wenn man mit Minotto das Gegengewicht an einer Schnecke aufhängt. Ein dritter Weg bestände darin, das Rohr an einem Kreisbogen und das Gegengewicht an einem Spiralbogen von bestimmter Form aufzuhängen.

Ich habe endlich noch den Fall untersucht, wo das Gegengewicht *in das Gefäß des Barometers* taucht. Hier haben wir, wenn B' den Durchschnitt des Cylinders F und Z' den auf ihn wirkenden Auftrieb bezeichnet,

$$T + M - Z + Z' = F$$

$$Q - M + Z + Z' = V$$

$$T + Q - F = V - 2Z'.$$

Hier bleibt also das Gewicht des Volumens $V - 2Z'$ constant. Man findet in diesem Fall:

$$\delta = \frac{mC(E - 2B')}{E(B' + B - C) + 4B'(C - B)},$$

$$\varpi = \frac{187.36 \cdot C(E - 2B')}{E + C - B - B'},$$

und für den Temperaturfehler:

$$\tau = (q - e)\beta + (q - 3e)\left(\frac{T - F}{C} + \frac{B' + C - B}{C} \cdot \frac{V - 2Z'}{E - 2B'}\right).$$

Betrachten wir endlich das neueste Barometer von Armellini, welches ein Blechschwimmer in einem Quecksilber- und Glycerinbade aufrecht hält, so finden hier etwas andere Beziehungen statt. Sey B' der Querschnitt des aus dem Glycerin hervorragenden cylindrischen Fortsatzes der Röhre (der Schwimmer bleibt unter der Flüssigkeit) und E' die volle Oberfläche des Glycerins (B' mit inbegriffen); $\Delta = 0,0935$ bedeute die relative Dichtigkeit der beiden Flüssigkeiten. Bezeichnen wir mit p die Gröfse, um welche das Rohr in das Glycerin einsinkt, so haben wir, indem wir die Temperatur bei Seite lassen,

$$h = p + m + (p' - p)\Delta.$$

Der Auftrieb ändert sich um $Bp + (B'p' - Bp)\Delta$; das Gewicht des vollen Rohrs um $Ch + f$, wenn man ein Gewicht f in ein vom Rohre getragenes Schälchen legt. Folglich:

$$f + Cm = (B - C)p + (B'p' - Bp)\Delta - C(p' - p)\Delta.$$

Die Niveau's der zwei Flüssigkeiten steigen an der Wand des Gefäßes um n und n' , und wir haben einerseits $f = En + (E'n' - En)\Delta$, anderseits $n' - n = p' - p$, und $E'n' - En = B'p' - Bp$. Eliminiren wir, so finden wir,

$$BE' = \theta(E - \Delta E + \Delta E')$$

gesetzt,

$$\frac{\omega}{\Delta} \frac{E' - \theta}{E'} = B'p' - Bp - \theta(p' - p).$$

Ist nun $f = 0$, so wird, wie man leicht findet:

$$p' = \frac{mC(B - \theta)}{(B - C)(B' - \theta) + \Delta(B' - B)(C - \theta)}.$$

Nimm man $B = B'$, so geht diese Formel in die des Schwimmbarmeters mit *einer* Flüssigkeit über, sie wird nämlich ganz einfach: $p' = \frac{mC}{B - C}$. Soll das Rohr unbeweglich bleiben, so haben wir $p = n$ und $p' = n'$. Man findet dann leicht aus den obigen Gleichungen den Werth von f , welcher dem Druck m das Gleichgewicht hält. Ein solcher Apparat erlaubt also, den Luftdruck areometrisch zu wägen. — Ich hoffe, diese Andeutungen werden genügen, um von den Eigenthümlichkeiten der verschiedenen Waagebarmeter einen klaren Begriff zu geben.

Paris, im Januar 1868.

V. *Versuche über die Theilung des Batteriestroms mit Rücksicht auf die Theorie derselben;* von K. W. Knochenhauer.

Die aus den Principien der von Thomson und Kirchhoff aufgestellten Theorie über die Flaschenentladung abgeleiteten Formeln zur Bestimmung der durch die Zweige des Schließungsbogens gehenden Theilströme, welche Hr. Dr. Feddersen diese Annalen Bd. 130, S. 439 mitgetheilt hat, haben mich veranlaßt, neue Versuche über die Strom-

theilung anzustellen, in denen der Widerstand des einen Zweiges besonders groß ist, damit das Thatsächliche desto schärfer hervortrete.

Zuvor will ich jedoch auf die Beobachtungsreihe mit den Drahtrollen ¹⁾ noch mit einigen Worten eingehen. Ich hatte die aequivalente Länge L der Drahtrollen und ihrer Verbindungen aus der Stromtheilung abgeleitet und nach Beobachtung der Nebenströme berechnet; Hr. Dr. Feddersen hatte später die Rollen in den Schließungsbogen einer constanten Batterie von 8 Flaschen eingeschaltet und die Oscillationsdauer t bestimmt; hierauf zeigte ich, daß nach Ausschluss einiger Versuche

$$t = m \sqrt{L}$$

ist, wo m eine constante Größe bezeichnet, deren Werth in dieser Reihe log. vulg. $m = 0,89407 - 7$ gefunden wurde. Die genannte Theorie giebt bei geringem Widerstand im Schließungsbogen

$$t = \frac{1}{2} \pi \sqrt{A \beta},$$

wo β die Capacität der Flaschen und A die sogenannte elektrodynamische Constante $= \frac{8}{c^2} \iint \frac{ds ds'}{r} \cos \vartheta \cos \vartheta'$ bedeutet.

Da auch hier bei unveränderter Batterie t proportional zu \sqrt{A} ist, so schließt Feddersen, von der Richtigkeit der Theorie überzeugt, daß die aequivalente Länge L als Ausdruck der elektrodynamischen Constante A anzusehen sey.

Wählen wir den einfachsten Fall, so hat eine Rolle r' in 32 Windungen mit einem gegenseitigen Abstand von 3" (par. Maafs) im Mittel eine Drahtlänge $l = 33^m,532$ ohne die Enddrähte 85^{mm}. Setzt man für diese Länge, wenn sie in gestreckter Form in den Schließungsbogen eingeschaltet wird, die Constante $= A_0$, und wenn in der Schraubenform ohne Unterlage $= A_1$, so erhält man nach Kirchhoff ²⁾

$$A_0 : A_1 = \frac{8}{c^2} \cdot 2l \log \frac{l}{a} : \frac{8}{c^2} \cdot n \times 4r\pi \left[f(0) + \frac{2(n-1)}{n} f(\varepsilon) + \frac{2(n-2)}{n} f(2\varepsilon) \dots + \frac{2}{n} f(n-1 \cdot \varepsilon) \right],$$

1) Annalen Bd. 127, S. 593.

2) Pogg. Ann. Bd. 121 S. 556 und S. 560.

wo

$$f(z) = \frac{1}{k} [(2 - k^2) K - 2E]$$

ist, und die übrigen Zeichen aus der citirten Abhandlung zu entnehmen sind ¹⁾; r folgt aus $l = n \times 2r\pi$. Die Rechnung giebt

$$A_0 : A_1 = 10,9444 : 46,4441 = 1 : 4,23.$$

Für die entsprechenden aequivalenten Längen ²⁾ hat man

$$L_0 : L_1 = 33^m,532 : 225^m,66 - 0^m,085 = 1 : 6,73.$$

Zur Sicherstellung der letzten Formel ist jedoch zu erwägen, ob nicht bei 33^m Draht in gestreckter Form die aequivalente Länge der natürlichen gleich gesetzt werden darf ³⁾, und zweitens: ob die aequivalente Länge der Rolle unverändert bleibt, wenn der in einer Schraubenlinie gewundene Draht ganz frei ist, oder wenn er auf einer Unterlage aufliegt. Für den ersten Punkt ist die Reihe von Feddersen Ann. Bd. 116, S. 164 mit einer Batterie von 10 Flaschen in Betracht zu ziehen; sie giebt, wenn man den kürzesten Schließungsbogen aeq. = 3^m,9 setzt, wie ich es bei Berechnung der mit den Rollen angestellten Beobachtungen gethan habe, und die erste Beobachtung wegen dieser etwas unsichern Länge ausschließt, nach der Formel

$$t \cdot \sqrt{0,8} = m \sqrt{L} \quad \text{oder} \quad m = \frac{t \cdot \sqrt{0,8}}{\sqrt{L}}$$

$L =$	13 ^m ,9	23 ^m ,9	43 ^m ,9
log. vulg. $m =$	0,87419 — 7	0,87513 — 7	0,90919 — 7
$L =$	63 ^m ,9	83 ^m ,9	113 ^m ,9
log. vulg. $m =$	0,92559 — 7	0,91652 — 7	0,89409 — 7

1) Der Durchmesser d des Drahts ist = 0^{'''},525 (par. M.) = 1^{mm},184, wofür Ann. Bd. 127 S. 594 irrthümlich 1^{mm},246 steht.

2) S. Ann. Bd. 127, S. 594.

3) Da die Rollen und ihre Verbindungen ihrer aeq. Länge nach von mir durch andere Spiralen bestimmt worden sind und diese durch gestreckten Draht von höchstens 20 bis 30' Länge, so kann die aeq. Länge eines gestreckten Drahts zunächst auch nur bis 30' der natürlichen gleich gesetzt werden.

4) Der Factor $\sqrt{0,8}$ reducirt die mit einer Batterie von 10 Flaschen beobachtete Oscillationsdauer auf 8 Flaschen.

Poggendorff's Annal. Bd. CXXXIII.

29

Die Werthe von m stimmen hinreichend mit dem von mir gefundenen $\log. \text{vulg. } m = 0,89407 - 7$ überein, so daß bis 33^m die äquivalente Länge eines Drahtes der natürlichen gleich ist. Sollten die Differenzen auffallen, so vergleiche man mit der Berechnung nach $t = \frac{m}{\sqrt{0,8}} \cdot \sqrt{L}$ die Berechnung

von Kirchhoff, welche nicht geringere Abweichungen zeigt, die also, weil sie aus ungleichartiger Führung des gestreckten Drahts entspringen, sich auf keine Weise beseitigen lassen. Es ist in Zehnmillionteln einer Secunde

t beob.	31	41	60	75	84	93
t ber.	33	43	58	70	80	93
t nach K	15	20	27	33	38	45

Zur Erledigung des zweiten Punctes wählte ich die beiden Flächen Spiralen M und $N^1)$ von $40'$ Kupferdraht in $12\frac{1}{2}$ Windungen. Auf einem Holzkreuz Fig. 5- Taf. III, das auch umgekehrt in das Fußbrett eingelassen werden kann, ist eine starke runde, ums Centrum ausgeschnittene Papp-scheibe befestigt, und auf dieser sind die $12\frac{1}{2}$ Windungen Draht ($0'',525$ Durchm.) mit Schellack erst angeklebt, und darauf die Zwischenräume mit Papiermasse so weit ausgefüllt, daß die Drähte eben nur noch hervorsehen. Die Enden der Spirale treten nach hinten etwa 1 Zoll weit heraus und tragen aufgeschraubte Quecksilbernäpfchen. Zu diesen Spiralen besitze ich zwei gleich große und gleich geformte, aber *licht* gewundene Spiralen; sie wurden erst auf ein Brett gewickelt, das zur Führung der Windungen hinreichend viele Drahtstifte enthielt, und dann wurden nach Fig. 6 Taf. III 6 etwa $3''$ breite Holzstäbchen untergelegt, die Windungen mit Schellack darauf gehalten und nach aufgelegten neuen Stäbchen mittelst eines heißen Bolzens fest eingeschmolzen. Die Enden m, n des Drahtes tragen ebenfalls Quecksilbernäpfchen, und die zweite Spirale sitzt an dem verlängerten Stabe mk in 6 Zoll Entfernung der einander zunächst stehenden Windungen. Bei beiden Arten von Spiralen, deren Draht also fast ganz bedeckt oder fast

1) Ann. Bd. 127 S. 445.

ganz frei ist, beträgt der Abstand der innern Windungen von einander 9", der äußern $15\frac{1}{4}"^1$). Es wurde jetzt die Länge beider Spiralen gegen einander bestimmt; jede der bedeckten hat nach frühern Versuchen eine aeq. Länge von 167,7 Fufs.

Die Theilung des Stroms fand wie bei den spätern Versuchen in folgender Weise statt. Vom Conductor *C* (Fig. 7 Taf. III) wurde die nicht isolirte Batterie *B* geladen; nach 3' *K* (Kupferdraht 0",525 Durchm.) von der Innenseite ausgehend kam der Funkenmesser *F*, dessen Kugeln wechselnd um 1,45, 1,85 und 2,25 Linien auseinanderstanden, wobei die Dichtigkeit *D* der freien Elektrizität im Innern der Batterie nach meinen bisherigen Normirungen auf 32, 40 und 48 steigt²); auf weitere nach unten *U*förmig gebogene 2' *K* (*Fb*) folgten die beiden Zweige; z_1 : das dem Luftthermometer *V* gleiche Gestell *ab* (Platindraht 10" lang von 0",0596 Durchmesser nebst Fassung), 4' *K*. (*af*), die beiden Spiralen *M* und *N* verbunden durch 1' *K* und genau so gestellt wie die an einander befestigten lichten Spiralen, und 4' *K*. (*gc*); z_2 : 4' *K* (*bm*), die beiden ebenfalls mit 1' *K*. verbundenen lichten Spiralen (*SS*), 4' *K* (*nd*) und Thermometer *V* (*cd*); der Schlufstheil des gemeinsamen Stammes von 8' *K* ging nahe am Boden entlang von *c* nach der Außenseite der niedrig stehenden Batterie. Zur Beobachtung der Ströme in beiden Zweigen wurde zuerst bei der in der Figur angegebenen Verbindung die Wärme \mathcal{S} in z_2 erhalten, dann wurde *Fb* nach *Fa* und *cB* nach *dB* gelegt, worauf sich \mathcal{S} in z_1 ergab. Damit jedoch durch diese Umlegung der Drähte nicht kleine Störungen entstanden, gingen von den Quecksilbernäpfen des Thermometers und des Gestells 6" lange Drähte senkrecht nach unten in 4 andere isolirte Quecksilbernäpfe und in diese wurden die Drähte einge-

1) Ich bemerke noch ausdrücklich, daß beide Arten von Spiralen vor mehreren Jahren zu gleicher Zeit angefertigt wurden, und daß es damals die Absicht war, beide soweit als möglich gleich zu formen.

2) Früher habe ich *D* mit *L* bezeichnet, was hier wegen der mit *L* angedeuteten Länge des Schließungsbogens geändert wurde.

legt. In der Regel machte ich für jeden Fall 3 Beobachtungen von ϑ' und ϑ'' und nahm das Mittel in 2 Decimalen. Um die Methode zu erläutern, gebe ich hier die Reihe vollständig an.

Batt.	D	ϑ'			Mittel	ϑ''			Mittel	$\frac{l_2}{l_1} = \sqrt{\frac{\vartheta'}{\vartheta''}}$
1 Fl.	32	4,4	4,5	4,5	4,47	4,3	4,4	4,4	4,37	1,011
	40	6,9	6,9	6,9	6,90	6,8	6,8	6,8	6,80	1,007
	42	9,3	9,3	9,4	9,37	9,0	9,1	9,1	9,07	1,014
2 Fl.	32	11,1	11,2	11,1	11,13	11,0	11,0	10,9	10,97	1,007
	40	16,8	16,9	17,0	16,90	16,4	16,5	16,5	16,47	1,013

Beide Arten von Spiralen besitzen bis auf eine kleine, aus der wohl etwas ungleichen Form abzuleitende Differenz dieselbe aequivalente Länge, $M + N + 1'K = 336',4$ und $S + S + 1'K = 340'$.

Nach der Berechnung und dem Versuch stellen sich also für $A_0 = 1$ und $L_0 = 1$, A_1 auf 4,23 und L_1 auf 6,73, was in der Oscillationsdauer eine Abweichung von 16 Proc. ergäbe, und ich sehe mich bis jetzt wenigstens aufser Stand, in der aequivalenten Länge einen Ausdruck für die elektrodynamische Constante zu erkennen.

Bei den Beobachtungen über die Stromtheilung schaltete ich den zu untersuchenden Draht in z_2 ein und in z_1 Kupferdraht von 0",525 Durchm. in der angegebenen aequivalenten Länge, meist in Spiralforn²⁾); die constanten Theile $8'K + \text{Therm. V}$ werden nicht besonders notirt. Den Stamm bildeten jetzt nach Fig. 7 a, Taf. III am hinteren Ende $4'K$ (später 5') bis zum Thermometer II (vw) und $16'K$. bis zur Aufsenseite der Batterie: dieser Draht ging wie vorher nahe am Erdboden fort. Bei x war ein Quecksilbergeläß eingesetzt, so dafs der Stamm durch Spiralen beliebig verlängert werden konnte.

1) l_1 und l_2 sind die aeq. Längen der Zweige z_1 und z_2 .

2) Die Länge ist par. Fufs; die früher normirten Spiralen waren 20,3, 31,0 32,0 46,6 59,6 60,0, zwei Doppelspiralen 155,4 und 160,0, M und N 167,7 aeq. lang.

Die erste Reihe wurde mit den lichten Spiralen durchgeführt.

No. 1. Batt. 2 Flaschen. z_1 : lichte Spiralen. Stamm: 2b + Th. II.

x_1	D	ϑ	ϑ_1	ϑ_2	S	l
336,4	32	12,0	0,254	0,249	1,000	340,0
	40	18,2	0,252	0,248	0,999	338,8
327,1	32	11,9	0,261	0,240	1,001	341,9
	40	17,9	0,255	0,239	0,994	338,2
277,9	32	11,9	0,301	0,203	1,000	340,9
	40	18,0	0,299	0,198	0,993	343,8
231,3	32	12,1	0,357	0,164	1,002	345,9
	40	18,3	0,354	0,159	0,994	349,8
171,7	32	12,4	0,437	0,114	0,999	345,5
	40	19,0	0,429	0,112	0,990	345,7
110,2	32	11,7	0,658	0,062	0,997	349,6
	40	18,0	0,540	0,063	0,985	342,4
63,6	32	11,7	0,691	0,028	1,001	352,7
	40	17,9	0,670	0,028	0,986	350,6

340,6

Da die Angaben ϑ in Therm. II und ϑ' , ϑ'' in Therm. V in demselben Strom ungleich sind, nämlich Therm. V n mal mehr als Therm. II anzeigt, so hatte ich $\vartheta_1 = \frac{\vartheta'}{n\vartheta}$ und $\vartheta_2 = \frac{\vartheta''}{n\vartheta}$ berechnet und in die Tabellen eingetragen; es ist also ϑ_1 die in z_1 und ϑ_2 die in z_2 entwickelte Wärme, bezogen auf die Wärme im Stamm als Einheit. n wurde aus der ersten Beobachtung = 2,10 entnommen, da $\sqrt{\vartheta_1} + \sqrt{\vartheta_2} = 1$ ist. Besser wäre vielleicht $n = 2,09$ gesetzt worden, wie es auch die später anzuführenden directen Beobachtungen ergeben haben. ϑ ist nur mit einer Decimale notirt, während die Berechnung mit zweien geführt wurde. Die Columnen unter S giebt die Zahl für $\sqrt{\vartheta_1} + \sqrt{\vartheta_2}$ an. Die aeq. Länge l von dem in z_2 eingeschalteten Draht wurde nach der Formel $\frac{l+10}{l'+10} = \sqrt{\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2}}$ berechnet, wo l' die unter

z_1 notirte Länge Kupferdraht bezeichnet und die 10 aus dem constanten Theil der Zweige $8'K + \text{Th. V}$ herkommt. Die Zahlen S zeigen, dafs durchgehend bei den gröfseren Werthen ϑ , also bei $D = 40$ die Angaben in Therm. V mit einem etwas kleinern n als bei $D = 32$ auf Therm. II zu reduciren sind, dafs demnach beide Thermometer nicht genau denselben Gang einhalten. Erwägt man hiernach, dafs auch die kleinern Zahlen in Therm. V nicht völlig mit den gröfsern harmoniren werden, so wird man es nicht auffallend finden, wenn die Werthe von l nach dem Ende der Reihe hin etwas wachsen ¹⁾. Jedenfalls bestätigt die Reihe den Satz, dafs bei nahe gleichem und nicht großem Widerstand in beiden Zweigen der Strom sich umgekehrt nach den aequivalenten Längen der Zweige theilt, und dafs kein besonderer, wenigstens kein bemerkbarer Strom durch den geschlossenen Ring der Zweige hindurchgeht.

Als zweiten zu untersuchenden Draht nahm ich den Platindraht C; er ist 5' lang von 0",0437 Durchmesser ²⁾ und auf eine engere Glasröhre gewickelt ³⁾. Die beiden ersten Reihen gaben folgendes Resultat:

No. 2. Batt. 2 Fl. $D = 40$. z_1 : Pl. C. Stamm: 26 + Th. II.

z_1	ϑ	ϑ_1	ϑ_2	S	l
340,6	3,3	0,047	0,904	1,168	70,2
155,4	4,0	0,113	0,758	1,206	53,9
59,6	5,1	0,239	0,551	1,231	35,8
32,0	6,7	0,353	0,377	1,207	30,7
20,3	8,0	0,420	0,281	1,178	27,0
8,0	11,1	0,559	0,150	1,134	24,8
2,0	13,8	0,640	0,084	1,090	23,2

1) Wäre bei $z_1 = 63,6$ ϑ''' statt des beobachteten Mittelwerths 0,70 auf 0,73 und von 1,05 auf 1,13 zu erhöhen, so erhielte man schon $l = 240,3$ mit $\vartheta_1 = 0,681$ als Mittel aus beiden Beobachtungen.

2) Ann. Bd. 129, S. 80 steht irrthümlich 0",0596, die Stärke des Drahts in Therm. V.

3) Kupferdraht auf eine solche Röhre gewickelt, hat eine der natürlichen gleiche aequivalente Länge.

No. 3. Batt. 2 Fl. $D = 40$. x_2 : Pl. C. Stamm: 181,4 + Th. II.

x_1	ϑ	ϑ_1	ϑ_2	S	l
167,7	3,8	0,167	0,730	1,262	74,9
77,6	5,1	0,327	0,479	1,263	62,4
46,6	6,4	0,450	0,317	1,234	57,4
31,0	7,9	0,549	0,226	1,215	53,9
20,3	9,2	0,633	0,156	1,189	51,1

Aus den Werthen ϑ_1 und ϑ_2 , noch deutlicher aus den Werthen S , sieht man sogleich, daß außer den vom Stammstrom entspringenden Theilen noch ein besonderer Strom durch den Ring der Zweige verläuft, der die Wärme wahrscheinlich in beiden Zweigen steigert; es wäre ein Strom, der gegen den Stammstrom in dem einen Zweige etwa um $\frac{1}{4}$, in dem anderen etwa um $\frac{3}{4}$ Oscillation abweicht. Hiernach geben $\sqrt{\vartheta_1}$ und $\sqrt{\vartheta_2}$ nicht mehr die Stärke der Zweigströme an und S nicht die Summe derselben; zur leichtern Uebersicht über die Verhältnisse habe ich indess die Berechnung beibehalten ¹⁾. Ebenso wenig ist auch l berechnet aus $\frac{l+10}{l'+10} = \sqrt{\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2}}$ die äquivalente Länge von C , denn jedenfalls müßte zuvor aus der Wärme ϑ_1 und ϑ_2 der Theil ausgeschieden werden, welcher durch den Strom im Ringe der Zweige entsteht. Die strenge Bedeutung von *äquivalent* läßt sich in diesem Fall überhaupt nicht feststellen, insofern sie aussagt, daß eine Drahtverbindung für einen Kupferdraht in gestreckter Form, abgesehen vom Widerstand, substituiert werden könne, ohne die ganze Art und Weise der Batterieentladung zu ändern; hier entsteht noch ein Strom in den Zweigen, der bei Kupferdraht nicht stattfindet. Die Berechnung von l nach der bisherigen Formel mag zunächst nur dazu dienen, die Wärmeentwicklung in beiden Zweigen leichter im Gedächtnis zu behalten.

Zu diesem Zweck ist der Werth von l bei gleicher oder

1) Da meine bisherige Annahme, daß $\sqrt{\vartheta_1} + \sqrt{\vartheta_2}$ durchweg = 1 ist, jetzt fortfällt, so muß die Berechnung einiger früheren Versuche revidirt werden,

nahe gleicher Wärme in beiden Zweigen am wichtigsten, daher wurden noch folgende Reihen angestellt.

No. 4. α_2 : Pl. C. Stamm: 26 + Th. II.

Batt.	D	α_1	ϕ	ϕ_1	ϕ_2	S	l
1 Fl.	40	20,3	3,5	0,305	0,346	1,140	18,5
	48		4,9	0,293	0,336	1,121	18,3
2 Fl.	32	31,0	4,2	0,353	0,372	1,204	29,9
	40		6,3	0,358	0,378	1,213	29,9
	48		9,0	0,353	0,368	1,201	30,1
4 Fl.	28	46,6	6,5	0,398	0,381	1,247	47,8
	32		8,4	0,402	0,385	1,253	47,8

No. 5. α_2 : Pl. C. Stamm: 181 + Th. II.

Batt.	D	α_2	ϕ	ϕ_1	ϕ_2	S	l
1 Fl.	48	39,0	4,0	0,377	0,357	1,211	40,4
	56		5,0	0,389	0,365	1,228	40,6
2 Fl.	40	59,3	5,7	0,401	0,378	1,251	61,3
	48		7,8	0,403	0,384	1,254	60,9
4 Fl.	28	97,9	5,7	0,402	0,436	1,294	93,7
	32		7,4	0,401	0,423	1,283	95,1

No. 6. α_2 : Pl. C. Stamm: 177,4 + Th. II + Pl. B.

Batt.	D	α_1	ϕ	ϕ_1	ϕ	S	l
2 Fl.	40	59,3	3,9	0,434	0,382	1,275	63,9
	48		5,5	0,435	0,378	1,275	64,3
4 Fl.	28	97,9	4,0	0,420	0,417	1,293	98,5
	32		5,1	0,426	0,420	1,301	98,7

No. 7. Batt. 2 Fl. α_2 : Pl. C. + 168,7.

Stamm	D	α_1	ϕ	ϕ_1	ϕ_2	S	l
26 + Th. II	40	20,3	8,0	0,260	0,268	1,027	17,4
	48	+ 168,7	11,2	0,257	0,269	1,025	15,8
181,4 + Th. II	40	31,0	7,0	0,268	0,275	1,044	28,4
	48	+ 168,7	10,0	0,257	0,263	1,022	28,5
177,4 + Th. II + Pl. B.	40	31,0	4,7	0,278	0,278	1,054	31,0
	48	+ 168,7	6,6	0,274	0,272	1,044	31,8

Die Länge l wächst mit der Capacität der Batterie, mit der Länge des Schließungsbogens, ein wenig mit vermehrtem Widerstand im Stamm, denn Platin B (32" lang von 0",061 Durchm.) bietet schon einen Widerstand von 132,6 dar, und nimmt ab, wenn beide Zweige um gleich viel Kupferdraht verlängert werden. Es sind dies dieselben That-sachen, die ich schon früher erhalten habe.

Nach diesen Versuchen mit Platindraht ging ich zu den Drähten und Drahtverbindungen über, die im galvanischen Strom einen geringen, im Batteriestrom dagegen einen großen Widerstand darbieten; es sind dies vornehmlich Eisendraht- und Kupferdrahtspiralen, welche ein Eisendrahtbündel umschließen oder welche einen Nebenstrom induciren, der starken Widerstand zu überwinden hat; zwar findet ungleicher Widerstand bei stärkern Drähten überhaupt statt, doch habe ich sie übergangen, weil der Unterschied nicht so bedeutend hervortritt.

Um die Verhältnisse kurz anzudeuten, bedeute II eine Kupferspirale von $25\frac{1}{2}$ ' Länge, die auf eine 18" lange Glasröhre in 78 Windungen gewickelt ist, I eine andere von 36' Länge in 80 Windungen auf einer ebenfalls 18" langen Glasröhre; da die letztere über die erste mit noch bleibendem Zwischenraum geschoben und darauf befestigt ist, so bedeute I, II gl. eine Verbindung beider Spiralen durch $2'K.$, bei welcher der Strom hinter einander durch beide Spiralen geht. Die äquivalenten Längen dieser 3 Drähte sind früher zu 32 59,6 und 155,4 Fufs normirt worden. Schiebt man in II ein Eisendrahtbündel von $12\frac{1}{2}$ Zoll Länge ein (über 1300 feine gefirniste Drähte), so bezeichne dies II E und I, II gl. E . Ferner wenn die flache Spirale M von der ihr parallel gestellten N um 6" entfernt steht, der Strom durch M geht und N nicht geschlossen ist, so sey dies $M(N)$, wenn dagegen die Enddrähte von N verbunden sind z. B. durch Platin C und $2'K.$, so sey dies $M(N \times C.2)$. Die vorläufigen Versuche gaben:

Batt. 2 Fl. $D = 40$. Stamm: 26 + Th. II.

$x_2 : II$				$x_2 : II E$		
x_1	ϑ	ϑ_1	ϑ_2	ϑ	ϑ_1	ϑ_2
167,7	18,4	0,034	0,655	4,5	0,283	0,314
46,6	20,6	0,174	0,340	9,0	0,632	0,072
31,0	21,0	0,249	0,245	11,0	0,724	0,041
$x_2 : I-, II gl.$				$x_2 : I-, II gl. E$		
340,6	17,2	0,104	0,466	3,9	0,595	0,098
167,7	18,2	0,229	0,264	6,8	0,767	0,028
$x_2 : M (N)$				$x_2 : M (N \times C. 2)$		
155,4	18,4	0,271	0,232	8,6	0,131	0,440

Die Unterschiede der beiden einander gegenübergestellten Reihen sind so auffällig, daß ich sie nicht besonders hervorzuheben brauche; schon die so ungleichen Werthe von ϑ beweisen den veränderten Widerstand und damit die Veränderung des ganzen Verhältnisses.

Diese Drahtverbindungen wurden noch benutzt, um den Gang beider Thermometer in demselben Strom zu bestimmen und zugleich den großen Unterschied im Widerstand nachzuweisen. In den Schließungsbogen von 26' wurden Therm. V, Therm. II und die Spiralen nach einander eingeschaltet.

Zusatz: II	Th. V 33,57	Th. II 16,0	$\frac{V}{II} = 2,10$
II E	4,90	2,37	2,07
I, II gl.	28,47	13,27	2,14
I, II gl. E	2,20	1,07	2,06
			<u>2,09</u>

Bei den folgenden Versuchsreihen kam es darauf an, erstens die Theilung des galvanischen (thermo-elektrischen) Stroms über die beiden Zweige, zweitens die Theilung des Batteriestroms über dieselben Zweige nach dem Galvanometer, die Theilung nach den Angaben des Thermometers zu beobachten. Für die Beobachtungen am Spiegelgalvanometer ging der eine Theilstrom i_1 durch die eine Rolle R_1 , die andere i_2 durch die zweite Rolle R_2 , und zwar durch beide erst in gleicher, dann in entgegengesetzter Richtung;

aus der Ablenkung des Spiegels folgte $i_1 + i_2$ und $i_1 - i_2$ und daraus i_1 und i_2 .

Zur Regulirung und Prüfung des Galvanometers wurden zuvor zwei Versuche angestellt. Beide Rollen hatten in jeder Klemme $1'K$, deren Enden in die paarweise nahe stehenden Quecksilbernäpfe e, f und g, h Fig. 8, Taf. III tauchten. Beim ersten Versuch enthielt jeder der beiden Zweige z_1 und z_2 $4'K$ auf jeder Seite der Rollen, Ae, fB und Ag, hB ; der Stamm wurde gebildet durch das Ann. Bd. 127, S. 444 angegebene Thermo-Element E , von dessen Löthstellen c mit Glas umgeben in die Dämpfe von kochendem Wasser und die beiden andern a und b in Gefäße mit kaltem Wasser tauchten, durch bd und $am = 1'K$, welche noch zum Element gerechnet werden, durch $dA = 2'K$, $Bn = 8'K$ und $mn = 10''{,}4$ Neusilberdraht. Der Strom wurde erst durch z_1 allein, dann durch z_2 allein geleitet, wobei wechselweise z_2 und z_1 ausgelöst waren, und durch ein sehr geringes Entfernen von R_2 der Ausschlag in beiden Fällen gleich gemacht; die Ablenkung des Spiegels betrug $+140$, und in der Verbindung Af, eB war $-i_1 + i_2 = 0$.

Darauf wurden die Zweige bei A verlängert, z_1 nach Fig. 9, Taf. III um 2 Kupferspiralen dk und lp , deren natürliche Längen $25\frac{1}{2}'$ und $20'$ betragen, und durch $kl = 4'K$, z_2 um $8'K$. (dS), die Spirale II (S) $25\frac{1}{2}'K$ und $15'K$. (St), so daß wiederum beide Zweige nahe genug gleich waren, $z_1 = 57\frac{1}{2}'K. + R_1$ und $z_2 = 56\frac{1}{2}'K. + R_2$. Das Thermo-Element gab $-i_1 + i_2 = 0$. Diese Zweige wurden nun in den Schließungsbogen der Batterie von 2 Fl., $D = 40$, eingeschaltet, und zwar wie überall bei den folgenden Versuchen so, daß von der Innenseite der Batterie $3'K_1$ zum Funkenmesser und von da $2'K$ bis d gingen; an B schlossen sich bis zur Außenseite der Batterie $2'K$, Therm. II und $16'K$. Auch bei der Batterieentladung war $-i_1 + i_2 = 0$ und Therm. II gab in z_2 allein (d. h. wenn z_1 ausgelöst war) $\vartheta = 15,1$, in z_1 allein ebenfalls $\vartheta = 15,1$. Nachdem in z_1 noch $8''{,}1$ Neusdr. eingeschaltet waren, wodurch in z_1 allein $\vartheta = 14,2$ wurden, gab der Versuch:

$$\begin{array}{rcl}
 + i_1 + i_2 & \text{Galv.} & + 11\frac{3}{4} \quad 12 \quad 11\frac{3}{4} = 11,8 \quad \vartheta = 17,8 \\
 - i_1 + i_2 & " & + 4\frac{1}{2} \quad 4\frac{1}{2} \quad 4\frac{3}{4} = 4,6 \quad \vartheta = 19,6.
 \end{array}$$

Dafs zunächst der Werth von ϑ in der zweiten Reihe gröfser als in der ersten ist, erklärt sich aus der bekannten Thatsache, dafs zwei Rollen mit gleich gerichteten Strömen einen gröfsern Widerstand darbieten, als wenn die Ströme in ihnen entgegengesetzt fliefsen. Nach dem Galvanometer ist $i_1 = 3,6$, $i_2 = 8,2$. Der Widerstand der Zweige w_1 und w_2 läfst sich so berechnen. Nach Ann. Bd. 127, S. 445 ist der Widerstand von Element $+2R + 18'K = 5,94$ ¹⁾, von $100'K = 9,3$, also von Element $+2R = 4,27$; wird der Widerstand des Elements zu 1,27 angenommen, so hat jede Rolle einen Widerstand = 1,50. Hiernach ist $w_2 = 1,5 + 5,3 = 6,8$, $w_1 = 6,8 + 8,1 = 14,9$, und man erhält $\frac{w_1}{w_2} = 2,20$ und $\frac{i_2}{i_1} = 2,28$, also, worauf sich die Prüfung des Instruments bezog, auch bei dieser Anordnung der Zweige das bekannte Gesetz, dafs nach dem Galvanometer sich die Stromtheile umgekehrt proportional zu den Widerständen der Zweige verhalten.

Es konnte jetzt zu den beabsichtigten Versuchen übergegangen werden. In z_2 nach Fig. 8, Taf. III wurden 16' Eisendraht von 0",52 Durchm. zugefügt und in z_1 soviel Neusdr., bis der thermo-elektrische Strom $-i_1 + i_2 = 0$ ergab; es waren 9",5 erforderlich ²⁾. Hierauf kamen in z_1 15' K. (Widerst. = 1,4) und 8",1 Neusdr.; es blieb $-i_1 + i_2 = 0$. Diese beiden Zweige, die also einen gleichen galvanischen Widerstand darbieten und deren elektrodynamische Constanten a_1 und a_2 auch fast vollkommen gleich sind, wurden in den vorher angegebenen Stamm der Batterie eingeschaltet. Es ergab sich

Batt. 4 Fl. $D = 32$.

	$+ i_1 + i_2$	$- i_1 + i_2$	$- i_1 - i_2$	$+ i_1 - i_2$
Galv.	+ 19	0	- 19	0
Th. II.	23,5	24,2	23,2	24,3

1) Ein Zoll Neusilberdraht von 0",177 Durchm. als Widerstand angenommen.

2) Ann. Bd. 125, S. 445 war 9,4 gefunden worden.

bei z_1 allein $\vartheta = 23,0$ ohne $R_1 = 33,1$
 „ z_2 „ $\vartheta = 15,5$ „ $R_2 = 19,8$.

Batt. 2 Fl. $D = 40$.

	$+i_1 + i_2$	$-i_1 + i_2$	$-i_1 - i_2$	$+i_1 - i_2$
Galv.	$+12^1)$	0	-12	0
Th. II.	15,1	16,3	15,3	16,2

bei z_1 allein $\vartheta = 15,2$ ohne $R_1 = 23,6$
 „ z_2 „ $\vartheta = 10,0$ „ $R_2 = 12,6$.

Der Strom theilt sich nach den Angaben des Galvanometers dem galvanischen Widerstand gemäß; nach dem Thermometer jedoch haben beide Zweige einen sehr ungleichen Widerstand, den ich zum Unterschied von jenem den elektrischen nennen werde. Damit der letztere in beiden Zweigen nahe gleich wurde, mußten nach Entfernung der 8",1 Neusd. 2 Thermometerdrähte V in z_1 zugesetzt werden; so ward mit der Batterie von 2 Fl. bei z_1 allein $\vartheta = 9,1$, bei z_2 allein $\vartheta = 10,0$. Jetzt ergab sich:

	$+i_1 + i_2$	$-i_1 + i_2$	$-i_1 - i_2$	$+i_1 - i_2$
Galv.	+12	+9,2	-12	-9,0
Th. II.	13,0	13,8	13,3	13,8,

und zugleich in den Verbindungen $-i_1 + i_2$ und $+i_1 - i_2$ eine Differenz der Spiraleinstellung von 5 Scalentheilen. Der galvanische Widerstand ist $w_1 = 2 \times 42,8$ (Thermdr. V) $+ 1,5 + 1,4 + 0,7 = 89,2$, $w_2 = 9,5 + 1,5 + 0,7 = 11,7$, also $\frac{w_1}{w_2} = 7,6$; ferner ist $i_1 + i_2 = 11,8$ oder $11,9^2)$, $-i_1 + i_2 = 9,1$, demnach $i_1 = 1,35$ oder $1,4$, $i_2 = 10,45$ oder $10,4$ und $\frac{i_2}{i_1} = 7,7$ und $7,5$. Die Theilung des Stroms erfolgt nach dem Galvanometer durchgehend umgekehrt zum galvanischen Widerstand der Zweige.

(Schluß im nächsten Heft.)

- 1) Der Kürze wegen setze ich 12 ohne Rücksicht auf den bisweilen etwas kleinern Ausschlag des Spiegels.
- 2) Den letzten Werth gab ein späterer Versuch, wo der Ausschlag des Spiegels wieder genauer notirt wurde.

**VI. Ueber die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette nach absolutem Maafse;
von Dr. A. von Waltenhofen,**

Professor am Polytechnikum zu Prag.

Die Versuche, in welchen ich meine Methode zur Messung von Kettenwiderständen durchgeführt habe ¹⁾, gestatten noch eine andere Verwerthung, nämlich die Ableitung einer durch viele genaue Beobachtungen verbürgten Zahl für den absoluten Werth der elektromotorischen Kraft einer Daniell'schen Kette.

Diese Gröfse ist, obgleich sie in unzähligen Fällen als Maafseinheit gedient hat und noch dient (indem man alle anderen Ketten, welche überhaupt näher untersucht worden sind, bezüglich ihrer elektromotorischen Wirksamkeit mit der Daniell'schen Kette verglichen hat), doch noch nicht auf einen allgemein angenommenen absoluten Mittelwerth zurückgeführt worden.

Es fehlt zwar nicht an Untersuchungen, welche Anhaltspunkte zur Umrechnung der elektromotorischen Kraft der Daniell'schen Kette auf absolute Einheiten an die Hand geben, — aber diese Umrechnung ist in den meisten Fällen deshalb sehr unsicher, weil die bei den betreffenden Untersuchungen benutzten Widerstandseinheiten in der Regel durch Kupfer- oder Neusilberdrähte von bestimmten Dimensionen ausgedrückt sind. Neuere Untersuchungen haben nämlich gelehrt, daß *gerade bei diesen am häufigsten zu Widerstandsmessungen benutzten Metallen die Leitungsfähigkeit innerhalb sehr weiter Gränzen variiert*, nach Maafsgabe ihrer Reinheit, Dichte, und bezüglich des Neusilbers auch

1) Ich habe dieselben in meiner Abhandlung »Ueber eine neue Methode die Widerstände galvanischer Ketten zu messen« nur theilweise aufgezählt. Es wurden im Ganzen mit Daniell'schen Ketten allein 14 Messungen dieser Art vorgenommen, welche in der vorliegenden Abhandlung benutzt werden.

der procentischen Zusammensetzung. Bei diesem Umstande gestatten leider viele sehr werthvolle relative Messungen keine sichere Berechnung absoluter Werthe für die elektromotorischen Kräfte der untersuchten Ketten.

Dies gilt namentlich von Müller's Bestimmungen der constanten galvanischen Ketten, mitgetheilt im »Berichte über die neuesten Fortschritte der Physik«, wobei den Widerstandsangaben der sogenannte »Normaldraht« (Kupferdraht von 1 Millim. Durchmesser) zu Grunde liegt und von den hier in Betracht kommenden Messungen elektromotorischer Kräfte von Poggendorff ¹⁾ und Beetz ²⁾, bei welchen die Widerstände durch Neusilberdrähte gemessen wurden, deren specifische Leitungsfähigkeit, weil es sich eben nur um relative Werthangaben handelte, nicht auf ein absolutes Maass zurückgeführt worden ist. Dasselbe gilt nämlich auch von den Bestimmungen J. Regnaud's ³⁾, dessen elektromotorische Kraffteinheit aus der Pouillet'schen Stromereinheit, wegen der Unbestimmtheit der Leitungsfähigkeit des dabei angewendeten Normaldrahtes, ebenfalls nur sehr unsicher berechnet werden kann.

Mit gröfserer Sicherheit läfst sich die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette aus einigen von Buff ⁴⁾ ausgeführten Messungen ableiten, wobei die Widerstandsangaben auf Silberdraht bezogen worden sind.

Eine directe Bestimmung der elektromotorischen Kraft der Daniell'schen Kette nach absolutem Maasse — die einzige Bestimmung dieser Art, welche mir bisher bekannt geworden ist ⁵⁾ — wurde von Bosscha ⁶⁾ ausgeführt.

1) Untersuchung über die elektromotorischen Kräfte der »galvanischen Ströme« Pogg. Ann. Bd. 60.

2) »Ueber die elektromotorische Kraft der Gase« Pogg. Ann. Bd. 77 und: »Ueber die Stärke der galvanischen Polarisation« Pogg. Ann. Bd. 90.

3) *Ann. de Chim. et de Phys.* (3) T. 44. (Wiedemann, Galv. Bd. I S. 237.)

4) »Ueber das Maass elektromotorischer Kräfte« Pogg. Ann. Bd. 73.

5) Vergl. Wiedemann, Galv. Bd. II, S. 919.

6) »Ueber die mechanische Theorie der Elektrolyse«. Pogg. Ann. Bd. 101.

Bezüglich der Stromeinheit ist zu bemerken, daß die aufgezählten Untersuchungen die nöthigen Daten enthalten, um die angegebenen Stromintensitäten entweder unmittelbar oder mit Zuhülfenahme des elektrochemischen Aequivalentes des Wassers unmittelbar auf die absolute elektromagnetische Einheit zu reduciren.

Bei Vergleichung der aus diesen Untersuchungen hervorgehenden Werthe für die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette werde ich die chemische (Jacobi'sche) Stromeinheit (1 Cub. Cent. Knallgas per Min.) und die Siemens'sche Widerstandseinheit zu Grunde legen. Wo es sich um die Relationen dieser Einheiten zu den elektromagnetischen handelt, werde ich die chemische Stromeinheit $= 0,95030$ der Weber'schen elektromagnetischen Einheit annehmen, wobei Weber's Bestimmung für das elektrochemische Aequivalent des Wassers ¹⁾ ($0,009376$ Milligramm per Secunde) und Regnault's Bestimmungen für das specifische Gewicht des Knallgases ($0,5346$ Milligramm per Cub. Cent.) zu Grunde liegen. Die Siemens'sche Widerstandseinheit werde ich, da die bisherigen Bestimmungen noch nicht die äußerste Genauigkeit erreicht haben, nach Siemens' Vorschlag ²⁾ in runder Zahl $= 0,95$ Einheiten der British-Association annehmen $= 0,95 \cdot 10^{10} \frac{\text{Mill.}}{\text{Sec.}} = 950 \cdot 10^7 \frac{\text{Mill.}}{\text{Sec.}}$ nach Weber's elektromagnetischem Maafse ³⁾. Die Reduc-

1) Die auf verschiedenen Wegen von Weber, Joule, Bunsen und Casselmann gemachten Bestimmungen dafür ergaben, nach Wiedemann (Galv. II, 919) $0,00931$ Milligrm. pro Secunde. Demnach würde die chemische Stromeinheit $= 0,95488$ der elektromagnetischen seyn.

2) *Phil. Mag.* 1866, May

3) Die Messung eines Jacobi'schen Etalon von Weber ergab $598 \cdot 10^7 \frac{\text{Millim.}}{\text{Sec.}}$. Eine von Siemens ausgeführte Vergleichung seiner Einheit mit einer Copie des Jacobi'schen Etalon ergab $1 \text{ S. E.} = 1,512$ des Jacobi'schen Etalon. Hieraus würde folgen $1 \text{ S. E.} = 904 \cdot 10^7 \frac{\text{Mill.}}{\text{Sec.}} = 0,904 \text{ B. A. Einheit}$. Matthiessen fand $1 \text{ S. E.} = 0,9616 \text{ B. A. E.}$ (*Pogg. Ann.* Bd. 125); Siemens fand $1 \text{ S. E.} = 0,9536 \text{ B. A. E.}$ (*Phil. Mag.* 1866, May).

tion einer gemessenen Stromstärke von der chemischen Stromeinheit auf die elektromagnetische erfolgt, daher sehr annähernd durch Abzug von 5 Proc., so wie es Siemens für die Reduction eines gemessenen Widerstandes von seiner Einheit auf jene der *British-Association* vorgeschlagen hat, was die beiden vorgenannten Einheiten für den praktischen Gebrauch, in Fällen wo es nicht auf die äußerste Genauigkeit ankommt, noch bequemer macht.

Bevor ich in die Vergleichung der Ergebnisse der oben angeführten und meiner eigenen Untersuchungen über die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette eingehe, will ich noch einer anderen hierauf bezüglichen Angabe erwähnen, die ich deshalb vorausschicke, weil sie mich zunächst veranlaßt hat nachzusehen, welcher absolute Werth für diese elektromotorische Kraft aus meinen in der eingangs citirten Abhandlung mitgetheilten Messungen hervorgehe und in wie fern die oben aufgezählten Untersuchungen damit übereinstimmende Werthe liefern oder überhaupt die Ableitung allgemein vergleichbarer Werthe gestatten.

In einem vor Kurzem im »*American Journal of Science*« erschienenen Aufsatz¹⁾ von M. G. Farmer »über das mechanische Aequivalent des Lichtes« begegnet man der Annahme, daß die elektromotorische Kraft eines Bunsen'schen Elementes, bei einem Gesamtwiderstande von 4415 englischen Fußsen Kupferdraht (aus elektrochemisch niedergeschlagenem Kupfer) von $\frac{1}{20}$ Zoll Durchmesser, per Minute 1 Cub. Cent. Knallgas entwickle. — Diefs würde, auf dieselbe Stromeinheit und die Widerstandseinheit von 1 Meter Kupferdraht von 1 Millim. Durchmesser (Normaldraht) bezogen, der Zahl 1062 entsprechen. — Rechnet man die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes zu $\frac{2}{5}$ von der eines Bunsen'schen, eine Annahme, welche später näher begründet werden wird — so ergäbe sich demnach für dasselbe die Zahl 637.

In Deutschland sind die von Müller²⁾ nach der Ohm's-

1) Dingler's polytechn. Journal 1866.

2) »Bericht über die neuesten Fortschritte der Physik«, S. 255 bis 285.

Poggendorff's Annal. Bd. CXXXIII.

schen und Wheatstone'schen Methode ermittelten Zahlen allgemein bekannt, nämlich für die Daniell'sche Kette 470, für die Bunsen'sche ¹⁾ 824 und für die Grove'sche 829, indem man für die beiden letztgenannten in der Regel die runde Zahl 800 annimmt.

Mit Bestimmungen, welche sich auf einen kupfernen Normaldraht beziehen, ist aber, wie die anderen Untersuchungen herausgestellt haben, nicht viel gewonnen, wegen der sehr weiten Gränzen, innerhalb welcher die Leitungsfähigkeit des Kupfers nach Maafsgabe seiner Reinheit und Dichte variirt. — Abgesehen davon, daß Thomson ²⁾ bei verschiedenen Kupferdrähten und Blechen Widerstände beobachtete, welche im Verhältnisse 7,6 zu 22,3, also um nicht viel weniger als 200 Proc. differirten, und daß Matthiessen ³⁾ für Kupferdrähte von verschiedener Sorte die Leitungsfähigkeiten 30,63 bis 77,43 (auf Silber = 100 bezogen) gefunden hat, welche ebenfalls um mehr als 100 Proc. differiren, — fanden Werner und William Siemens ⁴⁾, daß bei den mit der größten Sorgfalt zu Telegraphenleitungen ausgewählten Kupferdrähten Schwankungen des Leitungsvermögens bis zu 20 Proc. vorkommen.

Dieser Umstand ist wohl auch Ursache daran, daß jene von Müller aufgestellten Zahlen für die elektromotorischen Kräfte der genannten Ketten nicht allgemein in Gebrauch

1) Bekanntlich ist die von Bunsen angegebene Kette eigentlich eine Modification der ursprünglich von Cooper herrührenden Kohlenzinkkette, indem zunächst Cooper das Platin der Grove'schen Kette durch Gas-kohle ersetzt, und hierauf Bunsen mit der von ihm präparirten porösen Kohlenmasse zugleich auch das Diaphragma zu ersetzen versucht hat. Weil aber seither die Bunsen'sche poröse Kohle auch mit Beibehaltung des Diaphragma häufig angewendet wird, pflegt man alle constanten Kohlenzinkketten ohne Unterschied Bunsen'sche zu nennen. (Siehe Pogg. Ann. Bd. 54, S. 419).

2) Wiedemann, Galv. I, 159.

3) »Ueber die elektrische Leitungsfähigkeit der Metalle« Pogg. Annalen Bd. 103.

4) »Umriss der Principien und des practischen Verfahrens bei der Prüfung submariner Telegraphenleitungen auf ihren Leitungszustand.« Siehe Zeitschrift des deutsch-österreichischen Telegraphen-Vereines, Jahrgang 1860

gekommen sind, wie es sonst bei dem Bedürfnisse nach verlässlichen absoluten Werthangaben für so häufig vorkommende Größen zu erwarten gewesen wäre.

Man könnte zwar, wie Wüllner ¹⁾ angedeutet hat, die Leitungsfähigkeit des von Müller angenommenen Normaldrahtes aus Müller's Widerstandsbestimmungen für andere Metalle im Vergleiche mit Kupfer ableiten, wenn man voraussetzen dürfte, daß der Kupferdraht, welchen Müller bei diesen Widerstandsbestimmungen benutzte, von derselben Sorte gewesen sey, wie der Draht, welcher bei der Untersuchung der galvanischen Ketten als Maafs der Widerstände diente. Diese Voraussetzung ist aber durch keine ausdrückliche Angabe verbürgt. ²⁾ Wollte man sie gleichwohl gelten lassen, so würden sich daraus nachstehende Folgerungen ergeben. — Nach Frick und Müller beträgt der Leitungswiderstand des Eisens im Vergleiche mit Kupfer 6,4, also die Leitungsfähigkeit 0,156; anderseits beträgt die Leitungsfähigkeit des Eisens im Vergleiche mit Silber, nach dem Mittel der Bestimmungen von Buff und Matthiessen 0,145 ³⁾, folglich beträgt die Leitungsfähigkeit des von Müller benutzten Kupfers $\frac{0,145}{0,156} = 0,928$ von der des Silbers.

Da nun die Leitungsfähigkeit des Silbers im Vergleiche mit Quecksilber, nach dem Mittel der Bestimmungen von Matthiessen ⁴⁾ = 60 ist, so ist $0,928 \times 60 = 55,68$ die auf Quecksilber bezogene Leitungsfähigkeit jenes Kupfers. Wäre der von Müller angenommene Normaldraht von derselben

1) Experimentalphysik, II, 923.

2) Im Gegentheile scheint es, daß bei der Untersuchung der Ketten der S. 253 des citirten Berichtes erwähnte kupferne Einschaltungsdraht unmittelbar zur Umrechnung der darauf bezogenen Widerstände auf Normaldraht gedient hat, während den, S. 306 und 307, angeführten Widerstandsmessungen, nach ausdrücklicher Angabe, galvanisch niedergeschlagenes Kupfer als Maafs des specifischen Widerstandes zu Grunde lag.

3) Wiedemann, Galv. I, 181.

4) Pogg. Ann. Bd. 103 und 125. Nahezu denselben Mittelwerth ergeben die Bestimmungen von Siemens und Arndtsen. Pogg. Ann. Bd. 110.

Sorte, so wäre die Müller'sche Widerstandseinheit

$$= \frac{1}{\frac{\pi}{4} \cdot 55,68} = 0,02287. \text{ — Auf die chemische Stromeinheit}$$

und die Siemens'sche Widerstandseinheit bezogen, würde sich sodann aus Müller's Versuchen für die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette ergeben:

$$D = 470 \times 0,02287 = 10,747,$$

ein Resultat, welches mit Rücksicht auf die fragliche Voraussetzung nur eine bedingte Geltung hat.

Für die Grove'sche Kette, deren elektromotorische Kraft künftig immer G bezeichnet werden soll, würde sich, das Verhältniß $\frac{D}{G} = \frac{3}{5}$ angenommen, ergeben:

$$G = 10,747 \times \frac{5}{3} = 17,912^1)$$

Poggendorff gebraucht bei seiner »Untersuchung über die elektromotorischen Kräfte der galvanischen Ströme«²⁾ als Einheit der elektromotorischen Kräfte diejenige, welche beim Widerstande von 1 pariser Zoll Neusilberdraht, von welchem 100 pariser Zoll bei 1,6 Kilogramm Spannung 4,033 Gramm wiegen, im Stande ist 14,222 CC. Knallgas per Minute zu entwickeln.

Rechnet man das spezifische Gewicht des Neusilbers zu 8,689 (wie es Beetz bei seiner unten angeführten Untersuchung ermittelt hat), so ergäbe sich für jenen Draht der Durchmesser = 0,467 Millimeter. — Hinsichtlich der Leitungsfähigkeit des Neusilbers ergibt sich die Schwierigkeit, daß dieselbe, wie bereits hervorgehoben wurde, nach verschiedenen Bestimmungen innerhalb sehr weiter Grenzen schwankt. Nach Arndtsen³⁾ leitet Neusilber 10,532mal besser als Quecksilber; nach Matthiessen⁴⁾ $\frac{7,67}{1,63} = 4,706$ mal,

- 1) Würde man, wie oben angedeutet wurde, die elektromotorische Kraft der Grove'schen Kette nach Müller's Bestimmungen in runder Zahl = 800 annehmen, so ergäbe sich, auf unsere Einheiten bezogen,

$$G = 800 \times 0,02287 = 22,96.$$

- 2) Pogg. Ann. Bd. 60.

- 3) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 20.

- 4) Pogg. Ann. Bd. 103, S. 430.

während endlich Neusilber gegläht nach Siemens¹⁾ eine 4,137 mal grössere Leitungsfähigkeit als Quecksilber besitzt. Nimmt man diesen letzten Werth an, und rechnet den Pariser Zoll zu 2,707 Centimeter, so beträgt die obige Widerstandseinheit auf Siemens-Einheiten reducirt $\frac{0,02707}{4,137 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot (0,467)^2}$

= 0,03816 und die von Poggendorff angenommene Einheit der elektromotorischen Kräfte beträgt daher, auf das Jacobi-Siemens'sche Maass bezogen, $14,222 \times 0,03816 = 0,5427$.

Nun beträgt, nach den besagten Messungen Poggendorff's, die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette 18,8 und die der Grove'schen 32,3 Poggendorff'sche Einheiten; somit erhält man, auf obige Maasseinheiten bezogen,

$$D = 18,8 \times 0,5427 = 10,20$$

$$G = 32,3 \times 0,5427 = 17,53,$$

Die Annahme einer grösseren Leitungsfähigkeit für Neusilber würde kleinere Zahlen geben, welche — wie sich bald zeigen wird — von den übrigen Bestimmungen noch mehr abweichen würden.

Beetz hat bei seiner Untersuchung »Ueber die elektromotorische Kraft der Gase«²⁾ eine Krafteinheit gewählt, welche bei einem Widerstande von 1 Centim. Neusilberdraht von specifischem Gewichte 8,689, von welchem 1 Centim. 0,00683 Gramm wiegt, in einer Minute 13,36 CC. Knallgas entwickelt. In dieser Einheit, bemerkt Beetz, ist die elektromotorische Kraft der Platinzinkkette ungefähr = 42.

Aus den angeführten Daten ergäbe sich der Durchmesser des Neusilberdrahtes = 0,316 Millim. — Nimmt man für seine Leitungsfähigkeit auch hier die kleinste von den oben angeführten Zahlen = 4,137 an, so wäre obige Widerstandseinheit = $\frac{0,01}{4,137 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot (0,136)^2} = 0,03075$; somit die ge-

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 20.

2) Pogg. Ann. Bd. 77.

wählte Einheit der elektromotorischen Kräfte $= 13,36 \times 0,03075 = 0,41084$ und die elektromotorische Kraft der Platinzinkkette

$$G = 42 \times 0,41084 = 17,255.$$

Hieraus würde sich, wenn $D = \frac{2}{3} G$ angenommen wird

$$D = 10,353$$

ergeben.

Von Beetz liegen auch noch andere Bestimmungen¹⁾ für beide Ketten vor. Dieselben beziehen sich auf eine Einheit, nach welcher die elektromotorische Kraft der Grove'schen Kette, die oben zu 42 angegeben wurde, 37,26 beträgt. Sonach wäre die neue Einheit 1,127 der vorigen.

In der Abhandlung ist dieses Verhältniß zu $\frac{1}{0,889} = 1,124$ angegeben²⁾, was für die neue Einheit der elektromotorischen Kräfte $0,4108 \times 1,124 = 0,46214$ ergibt. Nach dieser Einheit wird die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette von Beetz zu 21,22 bestimmt. Demnach wäre

$$D = 21,22 \times 0,462 = 9,807$$

$$G = 37,26 \times 0,462 = 17,219.$$

Es ergäbe sich demnach aus den Bestimmungen von Poggendorff und von Beetz nahezu der Werth 10 für die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette, was jedoch innerhalb ebenso weiter Grenzen unsicher ist, wie die zu Grunde gelegte Annahme über die Leitungsfähigkeit des Neusilbers.

J. Regnaud³⁾ maafs die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette, indem er nach seiner Methode untersuchte, wie viele Kupfer-Wismuth-Elemente, deren Löthstellen auf den Temperaturen 0° und 100° erhalten werden, erforderlich sind, um den Strom eines Daniell'schen Elementes bei entgegengesetzter Verbindung mit demselben auf Null zu reduciren. Er erhielt dabei die Zahl 179 und für

1) »Ueber die Stärke der galvanischen Polarisation«. Pogg. Ann. Bd. 90.

2) Die früher angegebene Zahl 42 war ja eben nur als ein ungefährer Werth hingestellt worden.

3) Wiedemann, Galv. I, 237.

ein Grove'sches Element (jedoch mit verdünnter Salpetersäure und nicht amalgamirtem Zink) 310.

Auch diese Messungen sind nicht wohl allgemein vergleichbar. Die elektromotorische Kraft eines solchen Thermo-Elementes ist sehr abhängig von den Verschiedenheiten in der krystallinischen Structur des Wismuth und daher auch sehr ungleich (die relativen Angaben von Wheatstone und J. Regnault differiren um mehr als 60 Proc.) befunden worden. Uebrigens liegt auch gar keine absolute Bestimmung der elektromotorischen Einheit vor, man müßte denn die Definition der Pouillet'schen Stromeinheit und die Angabe ihres Verhältnisses zur Jacobi'schen dafür gelten lassen. Dabei ist aber wieder die Unbestimmtheit des Leitungsvermögens des Kupfers ein Hinderniß, welches jede Reduction unsicher macht. Die Pouillet'sche Stromeinheit ist nämlich, wie bekannt, jene Stromintensität, welche im Schließungskreise eines Kupfer-Wismuth-Elementes bei der Temperaturdifferenz 0° und 100° und bei einem Gesamtwiderstande von 20 Meter Normaldraht zu Stande kommt. Vergleichen mit der Jacobi'schen Stromeinheit ¹⁾ haben diese = 7,37 Pouillet'schen Einheiten ergeben. Nimmt man ferner die Leitungsfähigkeit des Kupfers im Vergleiche mit Quecksilber zu 55 an ²⁾, so wäre für J. Regnault's Einheit der elektromotorischen Kräfte

$$\frac{20}{55 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot 7,37} = 0,06282 \text{ zu rechnen. DemgemäÙ ergäbe sich}$$

nach Jacobi-Siemens'schen Einheiten

$$D = 179 \times 0,063 = 11,244$$

$$G = 310 \times 0,063 = 19,473$$

Auch diese Bestimmungen sind natürlich eben so unsicher, wie die zu Grunde gelegte Annahme bezüglich der Leitungsfähigkeit des Kupfers.

1) Müller's Bericht, S. 245, daselbst steht übrigens 7,4, weil ein etwas kleinerer Werth für das einem Grm. Wasser entsprechende Knallgasvolum (1862 statt 1870) angenommen wurde.

2) Siemens fand für geglähtes Kupfer 55,253. Pogg. Ann. Bd. 110.

Mit größerer Sicherheit, wie bereits bemerkt wurde, können absolute Werthe für G und D aus einer Bestimmung von Buff abgeleitet werden, welche in der Abhandlung: »Ueber das Maafs elektromotorischer Kräfte«¹⁾ vorkommt. Es wird nämlich daselbst die elektromotorische Kraft der Bunsen'schen Kette zu 7,14 und jene der Daniell'schen zu 4,207 bestimmt, bezogen auf eine Widerstandseinheit von 75 Centimeter Neusilberdraht von 1,5 Millimeter Durchmesser und von einer specifischen Leitungsfähigkeit, welche 12,4014 mal kleiner als die des reinen Silbers ist; während der Stromeinheit eine Wasserstoffentwicklung von 21,08 und somit eine Knallgasentwicklung von 31,62 CC. pro Minute entsprach. Da die Bestimmungen der Leitungsfähigkeit des Silbers, als deren mittleres Ergebnifs die Zahl 60 angesehen werden kann²⁾, sehr wenig variiren, so kann jene Widerstandseinheit ziemlich genau auf die Quecksilbereinheit reducirt werden. Sie beträgt

$$\frac{0,75}{\frac{60}{12,4} \cdot \frac{\pi}{4} \cdot (1,5)^2} = 0,08771, \text{ somit obige Einheit der elektro-}$$

motorischen Kräfte $31,62 \times 0,08771 = 2,773$; man erhält demnach für die Daniell'sche Kette

$$D = 4,207 \times 2,773 = 11,668$$

und für die Bunsen'sche oder Grove'sche³⁾

$$G = 7,134 \times 2,773 = 19,786$$

nach Jacobi'-Siemens'schem Maafse.

Viele anderen Untersuchungen über die elektromotorischen

1) Pogg. Ann. Bd. 73.

2) Siemens und Arndtsen (Pogg. Ann. Bd. 110) geben für Silber hart 56,252 und für Silber gegläht 64,38 an. Aus Matthiessen's Bestimmungen (Pogg. Ann. Bd. 103 und 125) ergibt sich dafür

$$\frac{100}{1,63} = 61,3 \text{ und } \frac{1,224}{0,02048} = 59,7.$$

3) Dafs die Cooper'sche Kette (Gaskohlencinkkette) mit der Grove'schen (mit einer sehr kleinen Differenz zu Gunsten der ersteren) übereinstimmt, habe ich in meiner Abhandlung über die Polarisation constanter Ketten (Sitzb. der Wiener Akad. Bd. 49) nachgewiesen. Dasselbe gilt von der Bunsen'schen Kette.

Kräfte galvanischer Combinationen können hier gar nicht benutzt werden, weil sie nur relative Bestimmungen, ohne Angabe vergleichbarer Maafseinheiten, enthalten. Diefs gilt namentlich von den Untersuchungen Jacobi's (Pogg. Ann. Bd. 50 und 57) nach der Ohm'schen Methode, dann jenen von Joule (Dove, Repertorium Bd. 8, S. 339)¹⁾ und von Petruschefsky (Wiedemann, I, 240)²⁾ nach der Fechner'schen Methode der grofsen Widerstände, und endlich jenen von Lenz und Saweljew (Pogg. Ann. Bd. 67) und von Svanberg (Pogg. Ann. Bd. 73) nach der Wheatstone Methode.

Eine directe Bestimmung der elektromotorischen Kette nach absolutem Maafse ist von Bosscha mit Hülfe eines Etalons ausgeführt worden, welcher mit einem von W. Weber in absolutem elektromagnetischem Maafse bestimmten Etalon verglichen worden war. Diese Bestimmung findet sich in der Abhandlung: »Ueber die mechanische Theorie der Elektrolyse«³⁾ und ergab

$$D = 10258 \cdot 10^7 \frac{\text{Mill.}}{\text{Sec.}}$$

Rechnet man nun die Siemens-Einheit $= 950,10^7 \frac{\text{Mill.}}{\text{Sec.}}$ und die Jacobi'sche Stromeinheit $= 0,950$ der Weber'schen elektromagnetischen Einheit⁴⁾, so entspricht die Jacobi-Siemens'sche Einheit der elektromotorischen Kraft sehr nahe

$$903 \cdot 10^7 \frac{\text{Mill.}}{\text{Sec.}}$$

in absolutem elektromagnetischem Maafse. Man erhält daher aus Bosscha's Bestimmung für

$$D = \frac{10258}{903} = 11,36$$

und für

$$G = \frac{5}{3} D = 18,94$$

1) Citirt aus dem *Phil. Mag.*

2) Citirt aus dem *Bullet. de St. Petersbourg.*

3) Pogg. Ann. Bd. 101.

4) Genauer 0,9503, wie bereits eingangs bemerkt worden ist.

Aus den bisher angeführten Untersuchungen hätte man also unter den gemachten Voraussetzungen folgende Werthe für D und G

Berechnet aus den Bestimmungen von	D	G	Anmerkung
Müller	10,75	{ (17,91) 22,96	Die eingeklammerten Zahlen sind mittelst der Relation $\frac{G}{D} = \frac{5}{3}$ aus den daneben stehenden, direct bestimmten abgeleitet.
Poggendorff	10,20	17,53	
Beetz	{ (10,35) 9,81	17,26 17,22	
J. Regnauld	11,24	19,47	
Buff	11,67	19,79	
Bosscha	11,37	(18,95)	

Von allen diesen Bestimmungen können aber nur zwei, nämlich jene von Buff und Bosscha, bei der Feststellung eines absoluten Werthes für die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette in Rechnung gebracht werden, weil bei den übrigen eine solche Benutzung durch die Unbestimmtheit der zu Grunde liegenden Widerstandseinheiten verhindert wird. Beide Bestimmungen geschahen nach der Ohm'schen Methode. Bezüglich jener von Buff ist aus der betreffenden Darstellung (Pogg. Ann. Bd. 73, S. 510) nicht ersichtlich, ob die Ladungsflüssigkeit in der Zinkzelle Schwefelsäure oder Zinkvitriol war, was für die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette nicht ganz gleichgültig¹⁾. Die dafür berechnete Zahl

11,67

entspricht dem Mittelwerthe aus fünf Versuchen. Die Zahl

11,36

stellt den aus vielen sorgfältigen Versuchen abgeleiteten Mittelwerth der elektromotorischen Kraft vor, welche die von Bosscha benutzten Daniell'schen Ketten bei den in Anwendung gebrachten Stromintensitäten (zwischen 6,388

1) Zinkvitriol bewirkt (nach Wiedemann, Galv. I, 259) eine kleine Erhöhung der elektromotorischen Kraft.

und 11,638 absoluten Einheiten) aufserte. Obgleich diese Stromstärken verhältnißmäßig nicht groß waren, so mußten sie doch immerhin eine, wenn auch geringe Verminderung der elektromotorischen Kraft in Folge der Polarisation bewirken, welche — wie ich unzweifelhaft nachgewiesen habe¹⁾, auch bei der Daniell'schen Kette sich geltend macht. In etwas höherem Grade mußte dieß bei den Versuchen von Buff stattfinden, bei welchen größere Stromstärken (zwischen 8,102 und 25,37 absoluten Einheiten) in Anwendung kamen. Um den ursprünglichen, von diesem Einflusse befreiten Werth der elektromotorischen Kraft mit Sicherheit zu ermitteln, kann nur die Poggendorff'sche Compensationsmethode zum Ziele führen, und auch diese nur unter der in meiner soeben citirten Abhandlung angedeuteten Einschränkung.

Auf diesem Wege ist aber bisher noch keine Messung der elektromotorischen Kraft der Daniell'schen Kette nach allgemein vergleichbaren Maaßeinheiten vorgenommen worden.

Es schien mir daher von Interesse den Betrag dieser Größe aus meinen (zum Theil auch in meiner Abhandlung über eine neue Methode der Widerstandsmessung mitgetheilten) Beobachtungen zu berechnen, bei welchen Daniell'sche Ketten compensirt und die betreffenden Stromintensitäten und Widerstände in der Nebenschließung nach allgemein gangbaren Einheiten gemessen wurden.

Die besagte Abhandlung enthält 7 Messungen dieser Art, welche ich in der nachstehenden Tabelle A übersichtlich und mit Hinweisung auf die Nummer der Versuchsreihe, aus der sie entnommen sind, zusammenstellte. Außerdem folgen in der Tabelle B noch 7 andere, entnommen aus ähnlichen Versuchsreihen (Widerstandsmessungen), welche ich aber in jene Abhandlung nicht mehr aufgenommen habe. Die Rubriken beider Tabellen enthalten, mit Beibehaltung der in jener Abhandlung gebrauchten Bezeichnungen, die den

1) In meiner oben citirten Abhandlung über die Polarisation constanter Ketten,

Stromstärken in der Nebenschließung während der Compensation entsprechenden Ablenkungen (φ_0) an der Tangentenbussole, dann die Widerstände (γ) dieser Nebenschließung in Siemens-Einheiten, ferner die Producte $\gamma \operatorname{tg} \varphi_0$, durch deren Multiplication mit dem Reductionsfactor der Tangentenbussole für chemisches Maafs = 4,9 die in der letzten Rubrik aufgezählten elektromotorischen Kräfte D erhalten wurde.

Die zur Messung der Widerstände benutzten Drahtspiralen waren entweder Originalmaafse von Siemens und Halske, oder mit solchen mittelst einer ebenfalls von Siemens und Halske construirten Widerstandsbrücke verglichen. Die Bestimmung des Reductionsfactors (4,9) der Tangentenbussole geschah durch Elektrolyse des Kupfervitriols (in ähnlicher Weise, wie es Bosscha in seiner oben citirten Arbeit beschrieben hat) in vier mit verschiedenen Stromstärken durchgeführten Versuchen, deren jeder — da es die grofse Beständigkeit ¹⁾ des Stromes wohl gestattete — nahe eine Stunde unterhalten wurde.

<i>A</i>				
No.	φ_0	γ	$\gamma \operatorname{tg} \varphi_0$	<i>D</i>
I	4° 50'	29,790	2,537	12,431
II	36 24	3,185	2,348	11,505
III	37 30	3,185	2,444	11,976
IV	54 30	1,760	2,467	12,088
V	76 50	0,558	2,385	11,687
VI	77 6	0,558	2,436	11,937
VII	68 15	1,000	2,607	12,284
Mittel:				2,446 11,985

1). Um diese Beständigkeit des Stromes nicht zu beeinträchtigen, ist es aus analogen Gründen, wie sie Poggendorff (Ann. Bd. 54, S. 167 und 167 Aumerkung) bezüglich des Nachtheiles kleinplattiger Elemente nachgewiesen hat, vortheilhaft, nicht zu kleine Elektroden anzuwenden. Meine Kupferplatten waren etwa mit einer Fläche von 60 Quadratcentimeter eingetaucht.

B.				
No.	φ_0	γ	$\gamma \lg \varphi_0$	D
1	36° 20'	3,185	2,342	11,476
2	54 30	1,760	2,467	12,088
3	68 50	1,000	2,583	12,657
4	51 0	2,000	2,470	12,103
5	39 30	3,000	2,473	12,118
6	51 0	1,958	2,418	11,848
7	45 50	2,467	2,540	12,446
Mittel:			2,470	12,103

Im Mittel aus allen 14 Messungen ergibt sich

$$D = 12,044$$

also — wie wohl zu erwarten war — ein etwas größerer Werth als der aus Buff's und Bosscha's Bestimmungen berechnete Mittelwerth

$$D = 11,515;$$

denn bei meinen Versuchen war eben der Einfluss der Polarisation durch Anwendung der Compensationsmethode ausgeschlossen. — *Mit Rücksicht auf diesen Umstand, welcher eine kleine Differenz nothwendig mit sich bringt, und in Anbetracht der ganz verschiedenen Wege, welche zu diesen beiden Resultaten geführt haben, ist ihre Uebereinstimmung wohl eine sehr befriedigende.*

Svanberg ¹⁾ hat die Umstände ermittelt, welche auf die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette vornehmlich Einfluss haben, so wie die Vorkehrungen, welche nöthig sind, um Schwankungen dieser Gröfse von einem Versuche zum anderen zu vermeiden. Hierauf war bei meinen Versuchen, die ja ursprünglich nicht auf die Messung dieser elektromotorischen Kraft abzielten, keine Rücksicht genommen worden. Dieser Umstand konnte auf die Uebereinstimmung der einzelnen Werthe für D nicht ohne Einfluss bleiben. Uebrigens betragen die beiden größten Abweichungen vom Mittel doch kaum 5 Proc. und konnten

1) »Ueber die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette«, Pogg. Ann. Bd. 73.

dasselbe bei der grossen Anzahl von Versuchen nicht erheblich beeinträchtigen.

Man wird daher mit grosser Annäherung

$$D = 12$$

annehmen können, wenn es sich um die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette im Zustande der Compensation oder bei sehr geringen Stromstärken handelt.

Wie ich in meiner Abhandlung über die Polarisation constanter Ketten nachgewiesen habe, ist die elektromotorische Kraft der Grove'schen (und auch der Cooper'schen und Bunsen'schen) Kette, bei Anwendung von käuflicher Salpetersäure (vom spec. Gewichte 1,33) sehr nahe

$$G = 1,67 D$$

anzunehmen. Setzt man anstatt 1,67 den Näherungswerth

$$\frac{5}{3} = 1,666 \dots \text{so erhält man}$$

$$G = 20.$$

Bei Anwendung von chemisch reiner Salpetersäure ist die elektromotorische Kraft der Grove'schen Kette etwas gröfser als $1,7 D$, also sehr nahe $\frac{7}{4} D = G'$. In diesem Falle hätte man also

$$G' = 21$$

Diese Werthe geben bei Einführung der bereits angegebenen Reductionszahlen zwischen den Jacobi-Siemens'schen und den Weber'schen Einheiten beziehungsweise

$$\left. \begin{array}{l} D = 108 \\ G = 180 \\ G' = 189 \end{array} \right\} 10^9 \frac{\text{Mill.}}{\text{Sec.}}$$

nach absolutem elektromagnetischem Maafse.

**VII. Ueber einige Einwendungen gegen die Theorie des Refractionsaequivalents;
von Dr. Albrecht Schrauf,**

Custos des K. K. Hof Mineralien-Cabinets in Wien.

Wenn man die frühere optische Literatur durchblättert, so findet man zahlreiche zu verschiedenen Zeiten entstandene Schriften, welche, auf dem Boden der Emanationstheorie wurzelnd, die Vibrationshypothese des Lichts für unrichtig erklärten. Ein ähnliches Schicksal scheint der von Newton in die Optik eingeführte Begriff das Refractionsvermögens zu haben. Abgesehen von älteren Untersuchungen, bezweckt auch die neueste Arbeit von Rühlmann¹⁾ die Unverwendbarkeit und Unrichtigkeit das Brechungsvermögen zu beweisen. Da in dieser genannten Untersuchung mehrere meiner, früher über diesen Gegenstand publicirten Sätze als unrichtig hingestellt sind, so ergreife ich im Nachfolgenden die Gelegenheit, diese Einwendungen auf ihre wahre Bedeutung zurückzuführen.

Ich glaube übrigens, daß Hr. Rühlmann manche Behauptungen seiner Kritik nicht veröffentlicht hätte, wenn er nicht, aus mir unbekannten Gründen, meine neueren Untersuchungen, sowohl diejenigen²⁾ über die Refractionsaequivalente (1865), als auch meine³⁾ im December 1866 publicirten »Studien« ignorirt hätte. Diese beiden Untersuchungen enthalten nämlich gegenüber meinen früheren Publicationen (1862) so manche neue Gesichtspunkte und zwar gerade auf jenen Gebieten, welche Hr. Rühlmann zum Ausgangspunkte der Discussion gewählt hatte. Ja es zeigt sich, daß die von Hrn. Rühlman jetzt veröffentlichten Be-

1) Pogg. Ann. Bd. 132, S. 193.

2) Schrauf: Die Refractionsaequivalente und optischen Atomzahlen der Grundstoffe. Sitzungsab. der Wien. Akad. 1865, Bd. LII, (2) S. 176.

3) Schrauf: Physikalische Studien über die gesetzmäßigen Beziehungen von Materie und Licht. Wien Gerold 1867, S. 249.

denken gegen die Theorie des Refraktionsvermögens von mir schon vor Jahresfrist besprochen und erklärt wurden.

Geht man nun die Resultate der für die thermo-optischen Constanten des Wassers wichtigen Arbeit von Rühlmann durch, so dürfte vorerst der auf S. 202 angegebene Satz — »dafs die von Schrauf gegebene Gröfse M durchaus keine Constante ist, sondern mit der Temperatur stetig variirt« — einige Aufmerksamkeit auf sich ziehen.

Die Variation des Brechungsvermögens mit der Temperatur ist mir jedoch nicht unbekannt, und von mir schon seit Längerem wohl erwogen worden. Ich habe hierüber vor Jahresfrist in meinen »Studien« S. 69 erklärt: »Ein durchgehendes Resultat der Rechnung ist aber, dafs mit steigender Temperatur die Werthe von M (Brechungsvermögens) fallen. Es wäre hier vor Allem der Einwurf zu machen, dafs in Folge dieser Beobachtung die Function der Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Dichte des Körpers nicht absolut richtig wäre. Allein es mufs hier wohl mit Recht entgegnet werden, dafs dieses Kapitel [Variation der Dichte mit steigender Temperatur] für sich nicht hinreichend wäre, um eine Function zu bestätigen oder nicht. Die Variationen der Körperdichte und des Brechungsexponenten sind von nahezu gleicher Ordnung, daher die verschiedenartigsten Formeln aufstellbar sind, welche nahezu gleiche Resultate geben würden. Es ist aber auch Rücksicht zu nehmen auf die Resultate der folgenden Kapitel«.

Wenn ich mich nun an dieser Stelle, trotz der erkannten Abnahme von M , für die Constanz des Brechungsvermögens aussprach, so findet dies in dem Satze (Studien S. 63) »dafs die das Licht verzögernden Kräfte X , eine Function der Temperatur sind, und mit deren Erhöhung abnehmen« eine Erklärung.

Ich habe nämlich (1865, 1866) für den Brechungsexponenten successive die Formeln abgeleitet

$$\mu^2 = 1 + VD X \cdot \frac{v^2 s^2}{\lambda^2} \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

$$\frac{\mu^2 - 1}{D} = ZGX, \frac{v^2 s^2}{\lambda^2} = M = \frac{\mathfrak{M}}{P} \quad \text{. . . (II).}$$

$$\mu^2 = 1 + ZGD \left[M + C \left(\frac{N}{\lambda} \right)^2 \right] \quad \text{. . . (III).}$$

worin μ der Brechungsexponent, V das Volum, D die Dichte, ZG Zahl und Gröfse der optischen Atome, M das Refraktionsvermögen, N das Dispersionsvermögen, P das chemische Aequivalent, \mathfrak{M} das Newton'sche Refraktionsaequivalent; schliesslich X , eine symmetrische Function der das Licht im Körper verzögernden Kräfte; v^2 , s^2 , λ^2 die Constanten der Phase des einfallenden Licht sind.

Die Constanz des Brechungsvermögens beruht hiernach auf der Constanz der atomistischen Anordnung der Molecule und auf der Constanz der verzögernden Kräfte X . Dafs diese letztgenannten mit der Temperaturerhöhung abnehmen, habe ich, wie oben erwähnt, schon in meinen Studien (1866) erklärt und sobald sich eine passende Gelegenheit, die Wirkungen der geleiteten Wärme zu besprechen, darbot, auch des Näheren erörtert.

In meinem (Spätherbst 1867 abgeschlossenen) Lehrbuch der angewandten Physik der Krystalle¹⁾ habe ich in dem XIX Kapitel §. 131 die Wirkungen der geleiteten Wärme auf das Licht einer Discussion unterzogen.

Meine auf S. 352 bis 354 durchgeführten Entwicklungen beruhen im Wesentlichen auf nachfolgenden Grundsätzen.

Bei Zuflufs von äufserer freier Wärme tritt eine Aenderung der Weglänge und der Weggeschwindigkeit der Molecüle ein; daher eine Aenderung des Volums und der Temperatur. Die Aenderungen dieser beiden verlaufen aber nicht symmetrisch und sie können sowohl gleiches als auch ungleiches Vorzeichen haben. Im letzteren Falle kann Contraction bei Erhöhung der Temperatur oder Dilatation des Körpers bei einer Erkaltung desselben auftreten.

Die Beobachtungen von Fizeau lehren, dafs bei einigen

1) Schrauf: Lehrbuch der physikalischen Mineralogie. Bd. II. Lehrbuch der angewandten Physik der Krystalle. Wien, Braumüller 1868, S. 426.

festen Körpern, selbst bei Zunahme der Temperatur, die Brechungsexponenten zunehmen, während bei den flüssigen Körpern meine Berechnungen das Refraktionsvermögen zeigen, daß die Brechungsexponenten mehr abnehmen, als der durch die Temperatur angezeigten Volumsänderungen entspricht.

Dieser Thatsache entspricht nur die Annahme, daß das einem Körper zugeführte Wärmequantum auch auf das Licht einen doppelten Einfluß ausübe. Der Volumsänderung entspricht eine Aenderung des Brechungsexponenten, welche der Variation der Dichte (Formel III) entspricht. Eine Erhöhung der Temperatur — d. i. eine Aenderung der mittleren Weggeschwindigkeit der Moleküle — wird in jenen Fällen, wo die Moleküle (wie bei Gasen und Flüssigkeiten) nur ein labiles Gleichgewicht haben, wegen der Vergrößerung der molecularen Geschwindigkeit ¹⁾ eine Verminderung bewirken von der normalen Verzögerung des Lichtimpulses. Hiermit stimmt, daß meiner Rechnungen zu folge in den flüssigen Körpern das Brechungsvermögen mit einer Temperaturerhöhung abnimmt. Diese Einwirkung der Temperatur auf die verzögernden Kräfte scheint (vergl. mein Lehrb. der Physik der Kryst.) proportional der Temperaturvariation und den lichtverzögernden Kräften X , der Substanz selbst zu seyn.

Im Gegensatz zu den Gasen und Flüssigkeiten haben hingegen die Moleküle der festen Körper keine freie Beweglichkeit, sondern sind an ein constantes Gleichgewichtssystem gebunden; eine Erhöhung der Temperatur und der molecularen Weggeschwindigkeit wird daher nicht unbedingt in allen Fällen als eine Unterstützung der von den Lichtstrahlen auszuführenden Arbeit und Bewegung angesehen werden können.

Wenn nun einerseits einer Temperaturerhöhung theils eine Vermehrung, theils eine Verminderung der lichtverzögernden Kräfte X , des festen Körpers zu entsprechen vermag, so zeigt anderseits das Factum, daß beim Calcit der eine

1) Vergl. Schrauf Physik der Krystalle S. 145, über die Fortpflanzung des Lichtimpulses.

Brechungsexponent mit der Temperaturerhöhung abnimmt, während der andere zunimmt, daß der Einfluß der Wärme durch die innere axialverschiedene Gruppierung der Atome wesentlich bedingt ist.

Obgleich ich also seit längerer Zeit diesen secundären Einfluß der Temperatur kenne, so fühle ich mich hierdurch doch nicht im mindesten veranlaßt, auf Grund dessen die Theorie des Refraktionsvermögens als unrichtig zu erkennen. Gründe hierfür sind unter anderen folgende:

Ich habe in meinen Studien S. 115 gesagt: Ueber die Variation der Größen ZGX , sind mehrere Annahmen möglich. Die erste Hypothese, welche sich darbietet, ist: die Kräfte X , von den chemischen Eigenschaften abhängig zu machen. Näher eingehend ersieht man jedoch, daß kein physikalischer Grund vorhanden seyn kann, warum ein Massentheilchen Θ anders als ein gleiches Massentheilchen H auf das Licht wirken solle. Man wird hierdurch zur Hypothese geführt, für die verschiedenen Elemente die verzögernden Kräfte X , gleichzusetzen. Eine Annahme, die durch die mittelst derselben gefundenen Resultate mehr als wahrscheinlich wird.*

Man kann diese Annahme in erster und für die Genauigkeit der bisherigen Untersuchungen vollkommen genügender Annäherung auch unter der Erkenntniß beibehalten, daß X , eine Function der Temperatur ist. Die anormale Variation des Brechungsvermögens M hält sich nämlich bei genauer Elimination aller möglichen Fehler nur innerhalb sehr geringer Gränzen. Uebrigens ist zu bemerken, das es immerhin frei steht, behufs der Vergleichung der Brechungsäquivalente mehrerer Stoffe, die Constanz von X , auf die gewöhnlichen Beobachtungstemperaturen zu beschränken, wie auch ich dies in meinen Studien gethan.

Eine solche Vergleichung der verzögernden Kräfte X , ist unter allen Umständen möglich, und wird genau unter denselben Gesichtspunkten erfolgen müssen, unter welchen wir die Temperatur verschiedener Körper selbst messen.

Auch für letztere pflegen wir die Temperatur mehrerer Körper, also auch implicite deren moleculare Wegggeschwindigkeit selbst, in verschiedenen Wärmezuständen gleichzusetzen, obgleich wir über das Gesetz der Temperaturzunahme in den Körpern und dem hierzu nöthigen Verbrauch an freier Wärme wenig wissen.

Man wird somit immerhin bei Vergleich der optischen Verhältnisse mehrerer Substanzen die Theorie des Refractionsaequivalents benutzen können, indem für dieselben das Verhältniß $X_1(a) : X_1(b)$ ein constantes für einerlei Temperatur ist.

Vergleicht man anderseits die Brechungsvermögen eines Körpers bei verschiedener Temperatur, so ist die doppelte Wirkung der zufließenden geleiteten Wärme wohl unterscheidbar. Die überwiegende Wirkung der Volumsänderung spricht sich durch das Gesetz des Brechungsvermögens aus; die Aenderung des molecularen Weges hat anderseits einen secundären, sehr geringen positiven oder negativen Einfluß auf die Function X_1 der Lichtfortpflanzung.

Den Beweis für diese Sätze liefern die zahlreichen Daten in meinen »Studien«. Doch ich will hier die wichtigsten Thatsachen zusammenstellen, um zu beweisen, daß man bei Vergleichung verschiedener Körper für gleiche Temperaturen, wenn auch noch so verschiedenen Volumen, die verzögern-den Kräfte X_1 als constant oder ja selbst als gleich ansehen kann. Nach Formel (II) beweist nämlich die Constanz von M auch die Constanz von X_1 .

Anthracit	$D = 1,4$	a. Kohlenstoff. ¹⁾ $\mu = 1,720$	$M = 0,001809$
	$= 3,5$		
Diamant	$D = 0,9181$	b. Wasser. $\mu = 1,3089$	$M = 0,001820$
	$= 1,0$		
gefroren		c. Titansäure. $\mu = 1,3330$	$M = 0,0010046$
flüssig			
Anatas	$D = 3,95$	mittl. $\mu = 2,499$	$M = 0,0017167$
Rutil	$= 4,20$		
Calcit	$D = 2,73$	mittl. $\mu = 1,5801$	$M = 0,0007185$
Aragonit	$= 2,94$		
Propionsäure	$D = 0,996$	d. Kohlensaurer Kalk. $\mu = 1,6178$	$M = 0,0007115$
Ameisensaures Aethyl	$= 0,940$		
Oenanthylsäure	$D = 0,917$	e. $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. $\mu = 1,376$	$N^2 = 0,01266$
Essigsaures Amyl	$= 0,863$		
Aldehyd	$D = 0,781$	f. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$. $\mu = 1,409$	$N^2 = 0,01584$
Buttersäure	$= 0,961$		
Valeral	$D = 0,799$	g. $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ und $2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$. $\mu = 1,322$	$N^2 = 0,01416$
Valeriansaures Amyl	$= 0,858$		
		h. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ und $2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$. $\mu = 1,377$	$N^2 = 0,01376$
		$\mu = 1,400$	$N^2 = 0,01672$
			$= 0,01630$

1) Zur Berechnung von M wird die Dichte der Luft 1 gesetzt.

Diese Beispiele werden wohl zur Genüge darthun, dafs man die Function X , als constant annehmen kann, sobald die Körper bei gleicher Temperatur verglichen werden; ja es zeigt sich selbst durch die Beispiele g , h , dafs X , für Polymerien optisch identer Grundstoffe nicht blofs constant, sondern sogar gleich gesetzt werden mufs.

Bezüglich der Polymerien von optisch *allomeren* Grundstoffen mufs ich auf meine »Studien« verweisen.¹⁾

Gegenüber diesen angeführten Beispielen ist wohl ein Zweifel erlaubt, ob es erst neuerer analytischer Formeln bedürfe, um den Zusammenhang zwischen Dichte und Brechungsexponenten darzustellen.

Ich habe mich übrigens nicht blofs mit den vorerwähnten Thatsachen begnügt, ehe ich mich für den Ausspruch entschied, dafs die verzögernden Kräfte X , für gleiche Temperaturen immerhin den Charakter einer Constanten an sich tragen. Es ist nämlich noch ein weiterer Beweis auf Grund der Formel (II) möglich. Multiplicirt man beide Theile dieser Gleichung II mit dem chemischen Aequivalent P , so erhält man links das Newton'sche Refractionsaequivalent \mathfrak{M} , rechts das Product $P V X$. Da V das Atomvolumen der Masseneinheit darstellt, so entspricht $P V$ dem sogenannten Specifischen Volumen ($Sp V$). Es ist somit

$$P \left(\frac{n^2 - 1}{D} \right) = P V X \text{ oder } \mathfrak{M} = [X. (Sp V)] \quad (IV)$$

Ist die Ableitung dieser Gleichung richtig, besitzt ferner, wie oben angenommen, die Function X , den Charakter einer Constanten, so wird für die Stoffe analoger Bildungsweise die Gleichung gelten

$$\mathfrak{M}_a : \mathfrak{M}_b = Sp V_a : Sp V_b \quad . \quad . \quad (V)$$

Die Uebereinstimmung der beobachteten Werthe mit dieser Gleichung ist eine vollkommene, ja fast überraschend. Ich bemerke hier, dafs für die im Nachstehenden aufgezählten Beispiele, sich die Refractionsaequivalente \mathfrak{M} auf die Dichte der Luft als Einheit beziehen, während die specifi-

1) Vergl. Schrauf Studien S. 215. — Schrauf Physik der Krystalle S. 310.

schen Volumina mittelst der Dichte des Wassers als 1 abgeleitet wurden. Die Proportionalität der beiden Functionen wird hierdurch nicht gestört, ja sie tritt noch so augenfälliger hervor, da sie für die nachfolgende Reihe analoger Stoffe in die Identität der Zahlen (wie dies IV anzeigt) übergeht¹⁾. Selbstverständlich können zur Verification von V nur Stoffe analoger Bildung benutzt werden.

		Σ	Sp. V.
a.	Propionsäure	$C_3 H_6 O_2$	0,0855 85,4
	Valeriansäure	$C_5 H_{10} O_2$	0,1333 131,2
	Oenanthylsäure	$C_7 H_{12} O_2$	0,1810 173,6
b.	Aldehyd	$C_2 H_4 O$	0,0545 56,0
	Buttersäure	$C_4 H_8 O_2$	0,1093 107,8
c.	Aceton	$C_3 H_6 O$	0,0774 77,3
	Capronsäure	$C_6 H_{12} O$	0,1568 148,7
d.	Valeral	$C_5 H_{10} O$	0,1248 120,3
	Valerians. Amyl	$C_{10} H_{20} O_2$	0,2494 244,1
e.	Essigs. Aethyl	$C_4 H_8 O_2$	0,1077 107,5
	Kohlens. Aethyl	$C_5 H_{10} O_3$	0,1382 138,8
f.	Anhydr. Essigs.	$C_4 H_6 O_3$	0,1101 110,1
g.	Methylalkohol	$C_1 H_4 O$	0,0387 40,8
	Aethylalkohol	$C_2 H_6 O$	0,0617 61,8
	Amylalkohol	$C_5 H_{12} O$	0,1307 128,8

Diese Beispiele werden wohl zur Genüge darthun, daß man wohl nicht mit Unrecht X. für gleiche Temperaturen als constant und überdies die von mir abgeleitete Formel als genügend betrachten könne.

Am Schlusse dieser Beweisführung muß ich noch eines möglichen Einwurfes gedenken. Es wäre nämlich möglich, daß man eine zweite Hypothese zur Erklärung der secun-

1) Vergl. Schrauf: Ueber die gesetzmäßigen Beziehungen der Atomvolumina und Refraktionsäquivalente. Sitzungsber. der Wiener Akademie 1866, sowie Physik. Studien S. 119.

dären anormalen Variation der Brechungsvermögen benutzen wollte und letztgenannte nicht von der Variation von X , sondern in Folge der Gleichung $M = ZGX$, von einer Aenderung der Zahl und Gröfse der Atome abzuleiten versuchte. Ich selbst würde einer solchen Erklärung beistimmen, wenn es möglich wäre mit der bisherigen Vorstellung der geleiteten Wärme eine Aenderung der Atome in Einklang zu bringen. Das Wesen der Wärme zwingt uns vielmehr — so wie es oben geschehen — an die Aenderung der Länge und Geschwindigkeit in Bezug auf den Weg der Molecüle zu denken.

Die vorhergehenden Ausführungen gründen sich im Wesentlichen auf die von mir am Schlusse des Jahres 1866 publicirten Studien. Da diese so manche Verbesserung und Erweiterung meiner früheren Aufsätze enthalten, so kann ich überhaupt auf eine Discussion dieser letztgenannten nicht eingehen. Sie haben ihren Zweck, die Aufmerksamkeit der Physiker auf ein bis dahin nicht beachtetes Kapitel zu lenken, erfüllt, und die Ueberzeugung geweckt, dafs man nicht, wie früher gewohnt, Licht und Stoff ohne gegenseitige directe Beziehungen hinstellen dürfe.

Die von mir zuerst (1862) aufgestellten Relationen und Grundsätze habe ich, wie eben erwähnt in meinen Arbeiten »Refraktionsaequivalente« (1865) und »Studien« (1866) einer totalen Umarbeitung unterzogen, ja sogar manche meiner früheren Relationen in diesen letzten Schriften zurückgezogen, wie diefs namentlich mit früheren Formel $\frac{B}{D^2}$ der Fall ist. (Vergl. Formel II). Aus diesem Grunde halte ich es auch für überflüssig, auf die diesen Gegenstand betreffenden Bemerkungen von H. Rühlmann zu entgegnen, indem die Bemerkungen des letzteren nur durch Nichtbeachtung meiner neueren Schriften, oder Unkenntniß der Existenz derselben erklärbar sind.

Das von mir in meinen Studien angenommene ¹⁾ Dispersionsvermögen (Formel II) zeigt keine ausgesprochene Be-

1) $PN = \Re$ heist Dispersionsaequivalent.

ziehung zur Temperatur und soweit die bisherigen Beobachtungen reichen, sind dessen Variationen bei flüssigen Körpern theils positiv, theils negativ gegenüber dem normalen Werthe.

Nachdem ich nun in den obigen Zeilen die gegen meine Theorie vorgebrachten Einwendungen auf ihre wahre Bedeutung zurückzuführen versucht habe, so muß ich noch an diesem Orte auf einige weitere Thatsachen zur Begründung des Newton'schen Refractionsaequivalents aufmerksam machen.

In neuerer Zeit ward eine zweite Formel aufgestellt, um den Zusammenhang zwischen Dichte und Brechungsexponent darzustellen. Diese Formel:

$$\frac{\mu - 1}{D} = m = \text{Constans} \quad . . . \quad (\text{VI}).$$

stützt sich auf die Angaben von Biot und Arago, welche ergaben, daß die Variation des Brechungsexponenten dem Dichtigkeitszuwachse proportional ist. Sie sagten: »*la réfraction d'un même gaz quelconque est toujours rigoureusement proportionnelle à sa densité*¹⁾. Biot und Arago entschieden sich jedoch für die Beibehaltung des Newton'schen Refractionsvermögens, da bekanntlich für Gase

$$\mu^2 - 1 = 2(\mu - 1)$$

und daher die Beobachtungen an Gasen keinen Unterschied der Formel (II) und (VI) erkennen lassen.

Beer in seiner Einleitung in die höhere Optik (S. 36) hat diese Formel (VI) wieder hervorgeholt, ebenso ward sie in neuerer Zeit von Dale und Gladstone, Landolt und Haagen benutzt.

Ich selbst habe in meinen »Refractionsaequivalenten 1865« auch diese Formel einer Erwägung unterzogen. Zum Unterschiede von dem Newton'schen Brechungsvermögen nannte ich die Formel VI Biot'sches Refractionsvermögen und bezeichnete dasselbe mit dem Buchstaben *m*. Ebenso leitete ich für eine größere Reihe von Grundstoffen damals

1) *Mém. d. l'Inst. Paris 1806 T. I, p. 322.*

nicht blofs die Newton'schen Refractionsaequivalente \mathfrak{M} , sondern auch jene Werthe, welche der Formel

$$P\left(\frac{\mu-1}{D}\right) = Pm = m \dots \dots \text{(VII).}$$

entsprechen. Auch diese Werthe haben Anspruch auf die Bezeichnung Refractionsaequivalent. Ich unterschied dieselben durch den Namen Biot'sches Refractionsaequivalent (Formel VII); man könnte aber für diese letztgenannten nach Analogie des chemischen Gebrauchs, auch die Bezeichnung » kleine Refractionsaequivalente « wählen, da durchweg $\mathfrak{M} > m$ ist.

Die Werthe von \mathfrak{M} beziehen sich auf eine Einheit, welche so gezählt ist, dafs $\mathfrak{M}(H) = 0,004$ wird. Um eine leichtere Vergleichung der Zahlenwerthe zu ermöglichen, führte ich eine zweite Einheit ein, welche so gewählt ist, dafs $[\mathfrak{M}](H) = 1,0$ wird, und nenne die Werthe von $[\mathfrak{M}]$ die reducirten Refractionsaequivalente. Bei diesen letztgenannten Werthen, welche das relative Werthverhältnifs angeben, fällt jede Annahme bezüglich der benutzten Einheit der Dichte weg: Die übrigen Werthe von \mathfrak{M} und \mathfrak{N} sind von mir mit Zugrundelegung der Luftdichte als Einheit berechnet; zur Umwandlung derselben in Zahlen, die sich auf die Dichte des Wassers als Eins beziehen, genügt somit der Factor 773,45.

Aus dem BisherGESagten erhellt wohl, dafs ich der Biot'schen Formel (VI) eine gerechte Würdigung zu theil werden liefs; doch kann ich nicht umhin, mich auch jetzt noch nur für Annahme des Newton'schen Brechungsvermögen zu erklären.

Die Gründe hierfür sind theils theoretischer, theils practischer Natur; mehrere derselben will ich im Nachfolgenden erwähnen.

Den Begriffen und Sätzen der Undulationstheorie scheint sich das Newton'sche Refraktionsvermögen vollkommen anzuschliessen. So findet Lorenz (Pogg. Ann.)

$$\mu^2 = 1 + Dx - D \frac{y}{1 + Dx}$$

eine Formel, welche ebenfalls den Begriff des Brechungsvermögens involvirt.

Zweitens stimmt die vorige Formel (I) mit den Ableitungen auf dem Gebiete der Dispersion. Bekanntlich ist nach Cauchy, dem wir die bisherige Dispersionstheorie verdanken,

$$v^2 = a_1 + a_2 k^2 + \dots$$

Für den leeren Raum, wo wir die Dispersion im Minimum annehmen müssen, ist:

$$v^2 = a_1.$$

Für jedes andere Mittel, worin Dispersion herrscht, nimmt die Geschwindigkeit ab; es wird die für den sogenannten leeren Raum herrschende Geschwindigkeit a_1 vermindert, daher ist

$$v_1^2 = a_1 - a_2^1 k^2$$

Man erhält mit

$$\mu^2 = 1 + \text{Const.} \left(\frac{1}{\lambda^2} \right)$$

eine Formel, die mit der von mir benutzten Formel (I) übereinstimmt.

Abgesehen von diesen theoretischen Sätzen, scheinen auch die durch Zahlen nachweisbaren Beziehungen zu Gunsten des Newton'schen Refractionsvermögens zu sprechen.

Wohl sind in Folge von

$$\mu^2 - 1 = 2(\mu - 1) + (\mu - 1)^2$$

$$M = 2m + Dm^2$$

$$m = \frac{1}{2}M - \frac{1}{4}DM^2 + \dots$$

Beide Formeln I und VI sind untrennbar verbunden, indem die Werthe des Newton'schen und Biot'schen Refractionsvermögens gegenseitige Summen und Differenzen bilden, wozu nur in secundärer Weise das variable Element, die Dichte, hinzutritt. Es läßt sich somit leicht erkennen, daß die Constanz der einen Formel auch die Constanz der zweiten theilweise nach sich zieht. Für alle Fälle, wo die Dichte, wie bei den Gasen, gering ist, fällt m mit $\frac{1}{2}M$ zusammen; eine analoge Uebereinstimmung werden auch jene Fälle zeigen, wo die Variation der Dichte für gröfsere Rei-

hen nur sehr gering sind. Aus letzterem wohl zu berücksichtigenden Grunde werden die homologen Reihen aus der organischen Chemie keine Entscheidung zwischen den obigen Formeln zulassen.

Um aber zu unterscheiden, ob eine oder die zweite dieser Formeln (I) (VI) besser mit den Thatsachen in Einklang zu bringen sey, versuchte ich weit auseinander Modificationen von Grundstoffen zu vergleichen, indem man nur bei diesen, gegenüber von complicirten Verbindungen, auf die wenigsten Veränderungen rechnen darf. Es berechnet sich aber

		$\frac{\mu^2 - 1}{D} = M$	$\frac{\mu - 1}{D} = m$
Kohlenstoff	Diamant	0,001820	0,000529
	Anthracit	0,001829	0,000664
Schwefel	dampff.	0,000492	0,000246
	fest	0,002017	0,000659
Phosphor	dampff.	0,000626	0,000313
	fest	0,002437	0,000784
Arsen	dampff.	0,000217	0,000108
	fast	0,000650	0,000247

Die Vergleichung dieser Zahlen führt zur Beibehaltung des Newton'schen Refractionsvermögen M , in dem letzte entweder gleich oder einfache Multipla sind. Bei der Biot'schen Formel m war keine solche ungezwungene Uebereinstimmung wahrnehmbar; ja selbst das Gesetz der *einfachen* Multiplicatoren konnte nicht für diese zu Hülfe genommen werden, obgleich es ersichtlich ist, daß jedenfalls unbestimmte Factoren auch für m nöthig sind.

Das Gesetz der einfachen Multiplicatoren ist jedoch ein für alle physikalischen Eigenschaften der Grundstoffe allgemein gültiges Gesetz, denn auch die Betrachtung der Atomvolumina, der specifischen Wärme etc. führt immer zu dem klaren Satze: »Die Functionalwerthe der analogen Grundstoffe sind gleich oder einfache Multipla«.

Abgesehen von dem obigen Beispiele zeigen aber die Werthe der Newton'schen Brechungsvermögen $[(\mu^2 - 1) V]$ für die Grundstoffe das Gesetz der homologen Reihen in der auffallendsten Weise.

In nachfolgender Tabelle sind diese Werthe mit der Nebenstellung ihrer Factoren angeführt.

$\frac{\mu^2 - 1}{D} = M$		$\frac{\mu^2 - 1}{D} = M$	
$\Theta = 0,000489$ (1)		$As_s = 0,000216$ (1)	
$S_s = 0,000492$ (1)		$N = 0,000596$ (3)	
$Se = 0,001589$ (3)		$P_s = 0,000602$ (3)	
$S_r = 0,002016$ (4)		$As_r = 0,000641$ (3)	
$Al = 0,000846$ (1)		$Sn = 0,000652$ (1)	
$Zr = 0,000854$ (1)		$Si = 0,001247$ (2)	
$Be = 0,001640$ (2)		$Ti = 0,002520$ (4)	
$Tl = 0,000324$ (2)		$Ba = 0,000332$ (2)	
$Ka = 0,000483$ (3)		$Pb = 0,000479$ (3)	
$Na = 0,000670$ (4)		$Ca = 0,000664$ (4)	
$Li = 0,001646$ (10)		$Mg = 0,001290$ (8)	

Im Gegensatz zu dieser Reihenfolge von M , zeigen hingegen die Biot'schen Refraktionsvermögen $(\frac{\mu - 1}{D})$ keinen solchen gesetzmässigen Gang der Werthe. Ich will hier von den von mir berechneten Zahlen von m absehen und gebe im Nachstehenden die von Haagen (Pogg. Ann. Bd. 131, S. 127) aufgestellten Zahlen $[D(H_2O = 1)]$:

$m = \frac{\mu - 1}{D}$		$m = \frac{\mu - 1}{D}$	
Sauerstoff 0,1813		Phosphor 0,4710	
Schwefel 0,4606		Arsen 0,2510	

Eine Uebereinstimmung zwischen den optischen Werthen dieser chemisch so nahe verwandten Stoffe lässt sich aus diesen Zahlen nicht erkennen, während sie doch bei der obigen Zusammenstellung der Werthe von M so deutlich hervortrat.

Man wird wohl von gewisser Seite nicht unterlassen,

auf die vorhandenen geringen Abweichungen der M von den absoluten Werthen der Multipla hinzuweisen; doch glaube ich, daß jeder Unbefangene das Gesetz der Multipla als dasjenige erkennen muß, welches die Zahlenwerthe der Grundstoffe in ihrer ersten Annäherung bestimmt. Und so glaube ich auch, daß die obige Zusammenstellung genügend bewiesen hat, daß die durch das Newton'sche Refraktionsvermögen M angezeigte optische Function der Grundstoffe dem Gesetze der reihenweisen Multiplicatoren folgt.

Ich halte eine solche Gesetzmäßigkeit bei vollkommener Berücksichtigung der analogen chemischen Reihen für einen weiteren Beweis zu Gunsten meiner bisherigen Ansichten.

Schließlich muß ich noch der wichtigen Thatsache gedenken, daß es mir mittelst der optischen Atomzahlen, ebenfalls eine Folge meiner Gleichung (I), gelungen ist, die Krystallform von Verbindungen aus den volumetrischen Werthen der in der Verbindung auftretenden Elementar-atome abzuleiten¹⁾.

So fügt sich ungezwungen ein Glied an das andere, keins ist mit den Thatsachen im Widerspruch; die bisher oftmals gezwungenen Hypothesen vereinfachen sich in vielen Punkten, und ungeahnte neue Beziehungen treten aller Orten auf.

Ich habe mich im Vorhergehenden für die Annahme einfacher Multiplicatoren ausgesprochen, ja, ich sehe dieselben, analog den Methoden der Volumsberechnung, für nothwendig an, um die Wahrheit und Möglichkeit einer optischen Function zu bestätigen.

Ich muß hier beifügen, daß sich auch die Vertheidiger der Formel $(\mu - 1)V$ einer ähnlichen Annahme nicht entziehen können; und hierfür will ich im Nachfolgenden einige Beispiele anführen.

So entnehme ich aus der neuesten, mir freundschaftlichst

1) Schrauf, Physikalische Studien S. 240 bis 248. — Pogg. Ann. Vol. 130 S. 433. — Physik der Krystalle Kap. XI, S. 160 bis 172.

übersandten Abhandlung von Descloizeaux ¹⁾ die Beobachtungen für die octaëdrische Arsenige Säure $\text{As}_2\Theta_3$, hier- nach ist

$$\mu_q = 1,748 \quad d = 3,698 \quad P = 198 \quad D(\text{H}_2\Theta) = 1$$

$$\frac{\mu_q - 1}{D} = 0,2022 \quad P \frac{\mu_q - 1}{D} = m = 40,03$$

Nun ist aber nach Haagen (*l. c.*), bezogen auf Wasser als Dichtigkeitsmasse, $m_q(\text{As}) = 20,02$ und $m_q(\Theta) = 3,00$; man erhält somit durch Rechnung ²⁾ aus den Grundstoffen für die Arsenige Säure $2m(\text{As}) + 3m(\Theta) = m'(\text{As}_2\Theta_3) = 49,44$, eine Zahl, welche um 20 Proc. gegen die Beobachtung variirt.

Würde man weitergehend aus den Grundstoffen die Brechungsexponenten berechnen, so folgt aus $P = 198$ $d = 3,698$ $m' = 49,4$ der Brechungsexponent $\mu'(\text{As}_2\Theta_3) = 1,916$, während die directe Beobachtung ergab $\mu = 1,748$.

Die Hypothese von Multiplicatoren, oder, wie ich sie nenne, von Condensationen, ist also nicht überflüssig.

Ein anderes Beispiel, welches gleichzeitig für die Ableitung der Grundstoffe wichtig ist, mag Phosphorchlorür (P Cl_3) seyn.

Ich habe (1865); $D(\text{H}_2\Theta) = 773$, $m(\text{P Cl}_3) = 0,0576$, $m(\text{P}) = 0,0243$; $m(\text{Cl}) = 0,0110$ angegeben; wobei diese Zahlen aus directen Beobachtungen abgeleitet sind. Berechnet man nun aus den Werthen der isolirten Elemente den der Verbindung, so erhält man leichthin $m(\text{P}) + 3m(\text{Cl}) = m'(\text{P Cl}_3) = 0,0573$; die Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung beträgt somit kaum $\frac{1}{2}$ Proc. Würde man $D(\text{H}_2\Theta) = 1$ setzen, so verwandelten sich meine Angaben in $m(\text{P}) = 18,81$ $m(\text{Cl}) = 8,58$ und für Phosphorchlorür ergäbe sich aus der Beobachtung $m(\text{P Cl}_3) = 44,52$ und aus der Rechnung $m' = 44,55$.

1) Descloizeaux, *Nouvelles recherches s. l. propriétés optiques des cristaux. Mémoires de l'Acad. Vol. XVIII, Paris 1867.*

2) Die Function abgeleitet aus directer Beobachtung bezeichne ich in den nachfolgenden Zeilen mit m , die durch Rechnung erhaltene mit m' .

Man sieht, daß man sich keine bessere Uebereinstimmung zwischen der directen Beobachtung und der Berechnung aus den Elementen denken kann; und doch hat gerade dieser Stoff H. Haagen (l. c.) dazu verleitet, für Phosphor in den Verbindungen einen Werth $m'(P) = 14,6$ abzuleiten, eine Zahl, welche von jener, die aus der directen Beobachtung des freien Phosphors $m = 18,8$ [wenn $D(H, O) = 1$] bedeutend abweicht. Der Grund dieser Abweichung ist darin zu suchen, daß H. Haagen bereits für Chlor einen, wenn auch nur um 1,2 höheren Werth $m'(Cl) = 9,79$ annimmt, als der Beobachtung des isolirten Grundstoffes $m(Cl) = 8,58$ entspricht.

Haagen gewinnt wohl durch diesen höheren Werth für Chlor die Möglichkeit, die Biot'schen Refractionsaequivalente der Chlorkohlenwasserstoffe mit Annahme eines geringen mittleren Fehlers abzuleiten; doch zeigt das obige Beispiel des Phosphorchlorür, daß die Anwendung mittlerer Werthe leicht zu Täuschungen verleiten kann. Ich selbst hätte in meinen »Studien« bei Besprechung der organischen Reihen manche einfachere Ableitung für M adoptiren können, wenn ich auf die hierdurch erfolgenden großen Differenzen im Dispersionsaequivalent N keine Rücksicht genommen hätte. Vernachlässigt man die Dispersion, so sind wohl für die Refraction die mittleren Unterschiede zwischen Beobachtung und Rechnung aus den Elementen gering, und mancher Orten eine sehr einfache Ableitung aus den Elementen möglich; doch ist immerhin ein solches Vergehen einseitig.

Ja, mittelst der Zahlen für die Chlorverbindungen scheint sich sehr leicht ein Beweis für Nothwendigkeit von Multiplicatoren herstellen zu lassen.

Die Differenz zwischen den beobachteten Werthen von Chlor und Wasserstoff [hier und im nachfolgenden $D(H, O) = 773$] beträgt nämlich

$$m(Cl) - m(H) = 0,011 - 0,002 = 0,009,$$

und diese Differenz (Cl — H) tritt bei der Ableitung mehrerer Chlorkohlenwasserstoffe auf.

Stellt man nun solche Substitutionsproducte nebeneinander (vergl. meine Studien)

- a. Chloräthylen $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ $m = 0,0410$ $\Delta = 0,0147$
 Bichloräthylen $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ $0,0557$
- b. Chlorbenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ $m = 0,0646$ $\Delta = 2[0,0112]$
 Trichlorbenzol $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ $0,0869$

so unterscheiden sich die aus den Beobachtungen für (Cl — H) folgenden Differenzen Δ beträchtlich von der früheren Zahl 0,09; im ersten Fall ist $\rho = 0,0057$ im zweiten Falle $\rho' = 0,0021$. Wäre bei dieser Berechnung $D(\text{H}_2\text{O}) = 1$ gesetzt, so wäre $\rho = 4,40$, eine Abweichung, die fast 10 Proc. des Werthes der Beobachtung selbst erreicht.

Ähnliche Thatsachen, so wie die nothwendige Rücksicht auf die Dispersion haben mich veranlaßt, in meinen »Studien« die Theorie der einfachen Multiplicatoren festzuhalten und dieselben möglichst den molecularen Vorgängen bei der chemischen Substitution anzupassen. Wenn sich durch diese Untersuchung zeigte, daß die optischen Functionen aller in einer Verbindung auftretenden Atome eines Grundstoffes nicht gleichwerthig sind; wenn weiters die Theorie des Newton'schen Refractionsäquivalents zur Annahme mehrerer Modificationen des Grundstoffes führt, so zeigt sich auch hierdurch die Uebereinstimmung mit der neueren Chemie; es kennt ja auch bereits diese vier durch ihre Atomwerthigkeit verschiedene Modificationen der Kohlenstoff.

VIII. Ueber die Aggregatzustände der Verbindungen zweiter Ordnung; von P. Kremers.

Wie bei den noch unzerlegbaren Körpern (Bd. 122, S. 99) und deren Verbindungen erster Ordnung (Bd. 125, S. 246), so ist auch bei den hiernächst zu behandelnden Verbindungen zweiter Ordnung der Verlauf, welchen bei gewöhnlichem Luftdruck die Grenzen des flüssigen Zustandes in den einzelnen Linien des Körpernetzes verfolgen, durch das Zeichen

niedrigere < höhere Temperatur

dargestellt, welches Zeichen, jenachdem es unter oder über den einzelnen Linien liegt, den Verlauf der untern (Schmelzpunkt) oder obern (Siedepunkt) Gränze des flüssigen Zustandes darstellt. Zwischen diesen Zeichen ist mitunter auch noch die Temperatur näher angegeben, bei welcher an den einzelnen Punkten der Linien die obere oder untere Gränze des flüssigen Zustandes liegt und zwar entweder in Graden der hunderttheiligen Scale oder in Graden der Glühhitze¹⁾.

Es wurde schon früher (Bd. 122, S. 101) erwähnt, daß die Atomgewichte, wie sie für die gewöhnliche Temperatur vorliegen, in der Linie

Li Na K . . Rb . . Cs . . . Tl²⁾

bei Rb eine Minimumdifferenz erreichen und daß ferner auch die untere Gränze des flüssigen Zustandes dieser Linie ebendasselbst eine der gewöhnlichen Temperatur sich nähernde Minimumtemperatur (39°) erreicht. Das Zusammenfallen dieser beiden Minima bei gewöhnlicher Temperatur liefs ein Gleiches auch für andere Temperaturen vermuthen, für welche das Verhältniß der Atomgewichte bisher noch nicht bekannt ist. Die Minimumtemperatur der obern Gränze des flüssigen Zustandes könnte demnach, jenachdem sie ent-

1) *b* = Braungluht, *r* = Rothglut, *g* = Gelbgut, *w* = Weißglut.

2) Der Mitte des Körpernetzes angehörend, vermittelt das Atom Tl den Uebergang zu sehr verschiedenen Gruppen, wie z. B. zu den Gruppen des Schwefels und des Bleis.

weder auch wieder bei Rb oder bei einem der nebenliegenden Atome gefunden wurde, darüber entscheiden, ob das bisher nur für die gewöhnliche Temperatur bestimmte Verhältniß der Atomgewichte auch noch bei einer der Rothgluht naheliegenden Temperatur dasselbe sey oder nicht. Dieser Punkt blieb bisher noch unentschieden, weil von den beiden neben Rb liegenden Atomen keins bekannt ist.

Die Atomgewichte der Linie

Li Na K . . Rb . . Cs . . . Tl

erreichen übrigens neben der vorerwähnten Minimumdifferenz auch noch eine zwischen Na und K liegende Maximumdifferenz, welche nach den Beobachtungen von Stas (65)¹⁾ nicht zu bezweifeln ist. Während nämlich die bei Rb liegende Minimumdifferenz der Atomgewichte nur etwa 15 seyn kann, berechnen sich die beiderseits neben Na liegenden Differenzen aus den hiernächst angeführten von Stas gefundenen Atomgewichten wie folgt:

Li	Diff.	Na	Diff.	K
7,004	15,976	22,980	16,060	39,040.

Die vorstehende bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Na und K liegende Maximumdifferenz der Atomgewichte liegt dem Verlaufe der Gränzen des flüssigen Zustandes

> r >		> b		<		r	
Li	Na	K	. . Rb	. . Cs	. . . Tl ²⁾		
180	> 96	> 63	> 39	<		289	

zufolge schon bei 96° zwischen Li und Na, hat also schon bei dieser Temperatur das positive Ende der Linie erreicht.

Dieser bei steigender Temperatur dem positiven Ende

1) Die dem Namen eines Beobachters folgende Zahl bezeichnet das Jahr der Publication. Wo eine solche Zahl fehlt, ist die Beobachtung dem Handbuche von Gmelin entnommen.

2) Das Zeichen < bezieht sich stets auf die beiden zunächstliegenden und von ihm gleich weit abstehenden Atome. Das über und neben Cs stehende Zeichen < bezieht sich also auf Rb und Tl.

Tl schmilzt bei 288° (Crookes 63) bei 290° (Lamy 62).

Rb verdampft unter Glühhitze (Bunsen 63); Tl siedet in Rothgluht (Crookes 63).

der Linie sich nähernden Maximumdifferenz der Atomgewichte entsprechend liegt auch in der Linie

$$\begin{array}{ccccccc} < & > s \\ \text{Li} & \text{Na} & \text{K} & . . & \text{Rb} & . . & \text{Cs} & . . . & \text{Tl} & (\text{O}, \text{CO}_2)^t \\ b < & < r & > \end{array}$$

die Maximumtemperatur der Siedecurve²⁾ dem positiven Ende der Linie näher, als die der Schmelzcurve³⁾).

Da diese Linie aus zerlegbaren Körpern besteht, so kann ihr Verhalten in höherer Temperatur das dort bestehende Verhältniß der Atomgewichte näher bezeichnen. Dafs sowohl NaO , CO_2 von Rothgluth bis Gelbgluth erhitzt etwas ⁴⁾ von ihrem Gewichte verlieren und darauf von Gelbgluth bis Rothgluth erkaltet ebensoviel wieder aufnehmen, wurde bereits durch Scheerer (60) nachgewiesen und von demselben auch schon dahin gedeutet, dafs das Verhältniß der Atomgewichte durch höhere Temperatur verändert wird. Die durch höhere Temperatur bewirkte Aenderung ist also hier derart, dafs bei gleichbleibendem Na oder K der Atomencomplex O , CO_2 ein geringeres Gewicht hat. Wie sich indess diese Gewichtsabnahme auf C und O_2 vertheilt, bleibt bisher noch unentschieden ⁵⁾.

- 1) Der in Klammern befindliche Atomencomplex ist mit jedem Atome der Linie zu verbinden.
- 2) Die Siedecurve und die Schmelzcurve einer Linie sind die beiden Curven, welche entstehen, wenn die Atomgewichte der Linie durch Abscissen und die entsprechenden Siede- und Schmelzpunkte durch Ordinaten dargestellt werden.
- 3) Li O , C O , schmilzt bei dunkler Glühhitze (Arfvedson), bei Braungluht (Berzelius); Na O , C O , schmilzt bei Rothgluht (Mitscherlich) in mäßiger Glühhitze, leichter als K O , C O , (Berzelius, Gmelin); K O , C O , schmilzt in starker Rothgluht (Gmelin); Rb O , C O , schmilzt leicht (Kirchhoff und Bunsen 61).

Bei konstanter Temperatur verhält sich die Verdampfungszeit der Atome LiO , CO_2 und NaO , CO_2 und KO , CO_2 wie 27:84:19 (Bunsen 66); KO , CO_2 verdampft in Weisglut (Gmelin); RbO , CO_2 ist weniger flüchtig als CsO , CO_2 (Heintz 65).

- 4) Bei NaO , CO_2 ist es 1,36 Proc. und bei KO , CO_2 ist es 0,75 Proc.
5) Scheerer spricht bloß von entweichender und wieder aufgenommenem CO_2 , ohne indeß nachzuweisen, daß neben CO_2 kein O entweicht und wieder aufgenommen wird.

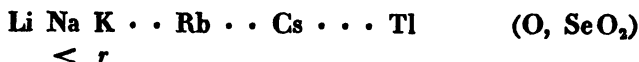
Der vorstehenden Linie entsprechend verläuft auch die untere Gränze des flüssigen Zustandes in der Linie



sie liegt indeß hier bei höhern Temperaturen als dort und überschreitet bei gewöhnlichem Luftdruck mitunter (Ca und Sr) die Zersetzungstemperaturen ¹⁾.

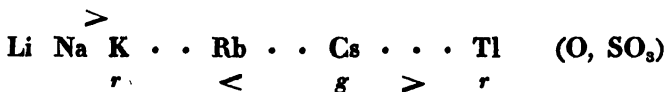
Wird in dem Gliede CaO , CO_2 das Atom C durch das schwerere Atom Si ersetzt, so wird dadurch der Schmelzpunkt erhöht ²⁾.

Den beiden vorstehenden Linien entsprechend verhalten sich auch die beiden Linien



Wird in den beiden Gliedern KO , SeO_2 und CaO , SeO_2 das Atom Se durch das schwerere Atom Te ersetzt, so wird der Schmelzpunkt dadurch auch wieder erhöht ³⁾.

Die folgenden fünf Linien



- 1) CaO , CO_2 schmilzt unter höherem und zersetzt sich unter gewöhnlichem Luftdruck bei wenig verschiedenen Temperaturen; SrO , CO_2 wird zersetzt vor dem Schmelzen; BaO , CO_2 schmilzt in Weißgluth und wird erst später zersetzt (Mitscherlich).
- 2) CaO , SiO_2 schmilzt vor dem Löthrohr schwierig (Gmelin).
- 3) LiO , SeO_2 schmilzt unter Glühhitze (Berzelius, Gmelin); KO , SeO_2 schmilzt bei angehendendem Glühen (Berzelius); CaO , SeO_2 schmilzt in Rothgluth (Berzelius, Gmelin); BaO , SeO_2 schmilzt über dem Schmelzpunkte von Glas (Berzelius); KO , TeO_2 schmilzt in der Glühhitze (Berzelius); CaO , TeO_2 schmilzt über dem Schmelzpunkte des Silbers (Berzelius, Gmelin).

Li Na K . . Rb . . Cs . . . Tl (O, NO₃)
 < 311 < 339 < r > 205

Ca Sr Ba (O, NO₃)
 < >

Li Na K . . Rb . . Cs . . . Tl (O, ClO₃)
 < 334

zeigen dagegen größtentheils einen von dem bisher beobachteten verschiedenen Verlauf, indem die Maximumtemperatur der untern Gränze des flüssigen Zustandes je nach den verschiedenen mit den Linien des Körpernetzes verbundenen Atomencomplexen in sehr verschiedener Weise verschoben erscheint.

In der ersten dieser fünf Linien liegt, dem Laufe der Maximumdifferenz der Atomgewichte entsprechend, die Maximumtemperatur der Siedecurve auch wieder dem positiven Ende der Linie näher als die der Schmelzcurve und ist der Abstand beider Maximumtemperaturen von einander, gemessen in der Richtung der Linie, hier größer noch als in der Linie

Li Na K . . Rb . . Cs . . . Tl (O, CO₂).

Wird in der dritten und vierten Linie das Atom N durch das schwerere Atom P ersetzt, so wird dadurch der Schmelzpunkt erhöht. Ein Gleiches wird auch wieder beobachtet, wenn in der fünften Linie das Atom Cl durch das schwerere Atom Br oder dieses durch das schwerere Atom J ersetzt wird.

Das zwischen den beiden Linien

Li Na K

Ca Sr Ba

bestehende Verhältniß der Schmelzpunkte, wonach nämlich jedes Atom der erstern Linie bei niedrigerer Temperatur schmilzt als das unter demselben liegende Atom der zweiten Linie, wird durch die Verbindung dieser Linien mit den vorerwähnten Atomencomplexen nicht geändert. Die Schmelzpunkte der beiden Glieder KO, ClO₃ und BaO, ClO₃ sind indess nur wenig verschieden ¹⁾.

1) KO, SO₃ schmilzt in Glühhitze (Gmelin); CsO, SO₃ schmilzt bei

Die beiden Atome Ag und Pb bilden mit verschiedenen Atomencomplexen Verbindungen, deren Schmelzpunkte in gleicher Weise aufeinander folgen. Es gehören dahin die Atomencomplexe



Die Verbindung von Ag mit einem dieser Atomencomplexe schmilzt bei niedrigerer Temperatur als die Verbindung von Pb mit dem gleichen Atomencomplexe ¹⁾.

Wird in den bisher behandelten Verbindungen O durch S oder Fl ersetzt, so ändern, gleichwie es auch bei den Verbindungen erster Ordnung beobachtet wurde, die Grenzen des flüssigen Zustandes ihre Lage. Während der Schmelzpunkt der Verbindung KO, CO₂ bei Rothgluth liegt, schmilzt die Verbindung KS, CS₂ schon bei anfangendem Glühen (Berzelius). Während KO, TiO₂ bei einer niedrigeren Temperatur als KO, CO₂ und also höchstens bei Rothgluth schmilzt (Gmelin), liegt der Schmelzpunkt von KFl, TiFl₃ erst bei Weisgluth (Berzelius, Gmelin).

beginnender Gelbgluth (Kirchhoff und Bunsen 61); TiO₂, SO₃ schmilzt leicht in der Nähe der Rothgluth (Willm 65).

Bei constanter Temperatur verhält sich die Verdampfungszeit der Atome NaO, SO₃ und KO, SO₃ wie 90:58 (Bunsen 66).

CaO, SO₃ schmilzt in starker Rothgluth (Gmelin, Mitscherlich); BaO, SO₃ schmilzt in Weisgluth (Berzelius, Mitscherlich).

LiO, NO₂ schmilzt äußerst leicht (Berzelius); NaO, NO₂ schmilzt bei 311° und KO, NO₂ bei 339° (Person 48); NaO, NO₂ erstarrt bei 313° und KO, NO₂ bei 338° (Schaffgotsch 57); CsO, NO₂ schmilzt fast unter Glühhitze (Kirchhoff und Bunsen 61); TiO, NO₂ schmilzt bei etwa 205° (Crookes 63).

KO, ClO₂ schmilzt bei 334° (Pohl 51).

CaO, PO₄ schmilzt in Glühhitze (Berzelius, Gmelin) und zwar leichter als BaO, PO₄ (Gmelin).

Die weitem Angaben nach eigenen Beobachtungen (Bd. 101, S. 277).

1) AgO, SO₃ schmilzt bei Dunkelrothgluth (Stas 60); PbO, SO₃ schmilzt in Glühhitze (Berzelius, Gmelin).

AgO, WO₃ schmilzt unter Rothgluth (Zettnow 67); PbO, VVO₃ schmilzt in Rothgluth (Gmelin).

AgO, NO₂ schmilzt bei 198° (Pohl 51); PbO, NO₂ schmilzt beim Glühen (Berzelius).

Die Schmelzpunkte der beiden Verbindungen
 KO , CO_2 und KS , CS_2
 zeigen also eine den Verbindungen erster Ordnung
 KO und KS
 entsprechende, die Schmelzpunkte der beiden Verbindungen
 KO , TiO_2 und KFl , TiFl_2
 eine den Verbindungen erster Ordnung
 KO und KFl
 entgegengesetzte Reihenfolge (Bd. 125, S. 246).

In den beiden Linien zweiter Richtung
 Ti Si (KFl , Fl_2) und Sn Zr (KFl , Fl_2)
 $\text{Si} > \text{r}$ $> \text{r}$

rückt der Schmelzpunkt bei steigendem Atomgewichte in
 höhere Temperaturen'), beide Linien verhalten sich wie
 die vorerwähnte Linie dritter Richtung

Si C (CaO , O_2)
 $>$

und die in den Linien des Körpernetzes

Ti Si B und Sn Zr
 $> \text{r} <$ $229 <$

bei Si und wahrscheinlich²⁾ auch bei Sn liegenden Mini-
 mumtemperaturen der Schmelzcurven sind also durch deren
 Verbindung mit dem Atomencomplex KFl , Fl_2 an das nega-
 tive Ende der Linien verschoben³⁾.

1) KFl , SiFl_2 schmilzt bei anfangendem Glühen (Berzelius, Gmelin).

KFl , SnFl_2 schmilzt in starker Rothgluth (Marignac 59); KFl , ZrFl_2
 schmilzt in Rothgluth (Marignac 60).

2) Das zwischen den beiden so schwer schmelzbaren Atomen Ta und Nb
 liegende noch unbekannte Atom kann nicht wohl einen Schmelzpunkt
 besitzen, der niedriger wäre als der des Atoms Sn .

3) Vorausgesetzt, daß die Schmelzpunkte von KFl , SiFl_2 und dem noch
 unbekannten KFl , BFl_2 ebenso einander folgen wie die von SiO_2
 und BO_2 .

Die schon früher (Bd. 122, S. 249) für Borsäure angenommene,
 den Gliedern ihrer Gruppe entsprechende Formel BO , löst CO , in
 schmelzendem NaO , CO , durch BO , ebenso wie durch SiO_2 , ersetzen
 und giebt dem Boracit die einfachere Formel

$6(\text{MgO}, 2\text{BO}_2) + \text{MgCl}$.

Der Umfang des flüssigen Zustandes ist bei NaO , CO_2 grösser als bei KO , CO_2 und scheint ein gleiches Verhältniss auch zwischen NaO , SO_3 und KO , SO_3 zu bestehen.

Indem die vorerwähnten Linien aus ihren nähern Bestandtheilen entstehen, werden die hypothetischen, d. h. die als Mittel aus den nähern Bestandtheilen sich berechnenden Schmelz- und Siedecurven in sehr verschiedener Weise modificirt. Die hypothetische (*h*) Schmelzcurve

Li Na K . . Rb . . Cs . . . Tl (O, CO₂)

liegt bei dem Punkte K und wahrscheinlich auch noch bei dem Punkte Na unter ') der modificirten (*m*) Schmelzcurve. Die hypothetische

Na K $(O, \overset{II}{C}O_2)$ und die modificirte **Na K** (O, CO_2)

>
<
 Schmelzcurve verlaufen zwischen den Punkten Na und K
 in entgegengesetzter Richtung. Die Curve der Modification

$$\frac{h - m}{h}$$

dem die hexagonale Modification bei abnehmender Temperatur in die rhombische Modification übergeht, wird der Prismenwinkel von 120° auf $116^\circ 12'$ reducirt. Bei abnehmender Temperatur wird also auch hier wieder, gleichwie bei verschiedenen Verbindungen erster Ordnung (Bd. 125, S. 256) und verschiedenen noch unzerlegbaren Körpern (Bd. 122, S. 105), die Krystallform dem regulären Systeme genähert.

Ein dem vorstehenden entsprechendes Verhalten scheint auch bei dem Gliede KO , NO_3 beobachtet zu werden, welches gleichfalls in hexagonaler und rhombischer Modification bekannt ist¹⁾. Die erstere Modification ist bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig beständig und wahrscheinlich die von Talbot (Gmelin) zunächst an der untern Gränze des flüssigen Zustandes beobachtete. Wenn diese Annahme richtig ist, so wird auch hier bei abnehmender Temperatur der Prismenwinkel von 120° auf $119^\circ 24'$ reducirt.

Die beiden Glieder KO , SO_3 und KO , CrO_3 krystallisiren gleichfalls sowohl rhombisch als auch hexagonal²⁾. Die Prismenwinkel der rhombischen Modification

KO , $\text{SO}_3 = 120^\circ 24'$ und KO , $\text{CrO}_3 = 120^\circ 41'$ unterscheiden sich von denen der beiden vorgenannten Glieder dadurch, daß sie größer als 120° sind. Ob auch hier der größere Prismenwinkel der höhern Temperatur entspricht, bleibt indeß noch unentschieden.

1) Frankenheim (Rammelsberg krystallogr. Chemie 55).

2) Sénarmont (Rammelsberg krystallogr. Chemie Supplement 57).

**IX. Vorläufige Mittheilung über eine neue
Krystallform der Kieselsäure;
von Prof. G. vom Rath.**

Vorgetragen in d. Sitzung der chemischen Gesellschaft zu Bonn, 7. März 1866.

Die verschiedenen Zustände der Kieselsäure haben bekanntlich die Aufmerksamkeit und Thätigkeit der Mineralogen und Chemiker vielfach in Anspruch genommen. Heinrich Rose (in seiner wichtigen, jenen Gegenstand betreffenden Arbeit, d. Ann. Bd. 108, S. 1) faßt die Ergebnisse damaliger Forschungen in die Worte zusammen: »Es giebt zwei bestimmt verschiedene Zustände der Kieselsäure. In dem einen hat sie das specifische Gewicht 2,6; in dem andern das von 2,2 bis 2,3. — Die Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,6 findet sich nur krystallisirt, so wie mehr oder weniger krystallinisch dicht; während die Kieselsäure von dem spec. Gewichte 2,2 nur im amorphen Zustande erscheint«.

Dafs die krystallisirte Kieselsäure vom spec. Gewichte 2,6 dimorph sey, und aufser in der hexagonal-rhomboëdrischen Form des Quarzes auch im trikloëdrischen System krystallisiren könne (Vestan), suchte Bergrath Dr. Jenzsch zu beweisen (d. Ann. Bd. CV). Derselbe Forscher beschrieb in einer neueren Arbeit (d. Ann. Bd. CXXVI) eine zweite Modification der amorphen Kieselsäure, welcher das hohe spec. Gewicht 2,6 zukomme. Eine Vergleichung der neuesten mineralogischen Werke lehrt indeß, dafs die Ergebnisse des letztgenannten, verdienstvollen Forschers noch nicht allgemein angenommen worden sind.

Die bisher niemals angezweifelte Behauptung, dafs das geringe spec. Gewicht 2,2 bis 2,3 nur der amorphen Kieselsäure zukomme, beruht indeß auf einem Irrthum. Es ist mir gelungen Kieselsäure von jenem geringen Gewichte in bisher nicht beobachteten, gut bestimmbaren und gemessenen Krystallen aufzufinden, welche ein neues Mineral constituiren. Dasselbe krystallisirt im hexagonalen System, doch

steht die Form in keinerlei Beziehung zu derjenigen des Quarz. Die hexagonalen Tafeln des neuen Minerals erscheinen fast niemals in einfachen Krystallen, sondern in Zwillingen und ganz vorzugsweise in Drillingen, von eigenthümlicher Ausbildung. Auf diese charakteristische Drillingsverwachsung bezieht sich der Name »Tridymit«, unter welchem ich das betreffende Mineral in der nächsten Fortsetzung meiner Mineralogischen Mittheilungen beschreiben werde. Die Einwendung, daß der Tridymit vielleicht eine Pseudomorphose von amorpher Kieselsäure nach einem unbekannten Mineral sey, wird durch die Thatsache ausgeschlossen, daß die in Rede stehenden Krystalle sich im Polarisationsapparat wie ein doppelbrechender optisch einaxiger Körper verhalten. Außerdem schließt auch das Ansehen und Vorkommen des Tridymits eine etwaige Vermuthung einer pseudomorphen Entstehung aus.

Den Tridymit fand ich in kleinen, aber scharf ausgebildeten, wasserhellen Krystallen in Begleitung von vulkanischem Eisenglanz und feinen goldglänzenden Hornblende-Nadeln auf Klüften und Drusen eines vulkanischen Porphyrs vom Cerro S. Cristobal bei Pachuca, Mexico. Die Betrachtung der Verwachsungen jener drei genannten Mineralien lehrt, daß dieselben gleicher oder ähnlicher Entstehung sind.

Die betreffenden Gesteinstücke waren mir von den HH. Geh. Bergrath Burkart und Dr. A. Krantz hierselbst zur Bestimmung und Analyse übergeben worden. Im Besitze des Letztgenannten befinden sich noch einige jener Porphyrstücke, deren Drusen mit dem neuen Mineral erfüllt sind.

X. Ueber die erste Darstellung absolut luftleerer Röhren.

(Briefliche Mittheilung von Hrn. Prof. Wüllner.)

Bonn, 6. März 1868.

— Im ersten diesjährigen Hefte Ihrer Annalen befindet sich eine den *Compt. rend. T. LXV, p. 963* entnommene Notiz von den Gebr. Alvergriat, in welchem dieselben mittheilen, daß es ihnen geglückt sey, einen Apparat zu construiren, mittelst dessen man viel leichter als nach dem Verfahren des Hrn. Gassiot eine Röhre herstellen könne, welche den Inductionsstrom nicht durchlasse. Es reiche hin das Vacuum mit der von ihnen erdachten Quecksilberluftpumpe herzustellen.

Ich glaube lediglich eine Pflicht gegen Hrn. Geißler hier in Bonn, dessen Arbeiten in diesem Gebiete wir eine Reihe der schönsten Versuche verdanken, zu erfüllen, wenn ich Sie bitte in den Annalen constatiren zu wollen, daß dieser Versuch der HH. Alvergriat lediglich eine Wiederholung eines schon vor längerer Zeit von Hrn. Geißler ausgeführten und vielfach gezeigten Versuches ist. Hr. Geißler hat zunächst auf der Naturforscher-Versammlung zu Gießen Röhren vorgezeigt, welche er mit der von ihm bereits im Jahre 1857 construirten und seitdem in den weitesten Kreisen benutzten Quecksilberluftpumpe so weit evacuirt hatte, daß der elektrische Funke nicht mehr hindurchging. In diesen Röhren war der Abstand der Elektroden allerdings beträchtlich größer als 2^{mm}, er betrug vielleicht 1 Decimeter. Indes war dadurch constatirt, daß durch einen hinreichend mit der Geißler'schen Pumpe evacuirten Raum der Inductionsstrom nicht hindurchzudringen vermag.

Bereits im Jahre 1865, wenn nicht schon früher, hat aber Hr. Hittorf mit der Geißler'schen Pumpe und gleichzeitigem Erhitzen derselben Röhren hergestellt, welche bei einem nicht 2^{mm} betragenden Abstand der Elektroden

keinen Strom mehr hindurchliessen. Seitdem hat nun auch Hr. Geißler nach dem von Hrn. Hittorf angegebenen Verfahren sehr viele derartiger Röhren hergestellt, in denen der Abstand der Poldrähre kaum ein Millim. beträgt, die aber dennoch den Strom vollständig unterbrechen. Hr. Geißler hat diesen Versuch vielfach gezeigt und eine große Zahl der Röhren, auch nach Paris hin, verkauft. Es ist um so unbegreiflicher, daß die HH. Alvergnyat diesen Versuch als neu beschreiben, da Hr. Plücker denselben bereits vor mehr als einem Jahre den Pariser Physikern gezeigt hat. —

XI. *Ein neues physikalisches Experiment.*

(Aus dem Correspondenz-Blatt für die Gelehrten- und Realschulen Württembergs, 1868, Januar und Februarheft No. 1 und 2. S. 28, übersandt vom Hrn. Prof. Emsmann).¹⁾

»Auf einer schiefen Ebene liegt eine Walze, welche zwei gleiche, concentrische Scheiben an ihren beiden Grundflächen trägt, mit horizontaler Axe auf, so daß sie über die Ebene hinunterrollt, wenn man sie nicht hält. Die Scheiben sind größer als die Walze und man kann also eine Fadenrolle, eine Spule und dergl. dazu nehmen. Ein Band, welches mit dem einen Ende an der Walze befestigt

1) In dem Begleitschreiben zu dieser Notiz äußert Hr. Prof. Emsmann:

»Da Ihnen schwerlich das Correspondenz-Blatt für die Gelehrten- und Realschulen Württemberg's in die Hände fällt, so erlaube mir Ihnen Abschrift zu übersenden von einem niedlichen physikalischen Experimente, welches in dem eben angegebenen Hefte näher beschrieben wird, und in der That noch keine Beachtung gefunden hat. Ich habe mir eine betreffende Spule machen lassen, deren Scheiben etwa $3\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser bei einer Randbreite von 2 bis 3 Linien haben, während die verbindende Walze etwa $2\frac{1}{2}$ Zoll lang ist und etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser hält. Die Scheiben sind am Rande absichtlich nicht sehr geglättet und daher gelingt der Versuch auf einem nicht glattgehobelten Brette selbst noch bei ziemlich großer Neigung der Ebene.«

und einigemal um sie geschlungen ist, wird am andern Ende mit der Hand festgehalten, in der Art, daß das tangentiell von der Walze ausgehende Ende parallel der schiefen Ebene gehalten wird, und daß es die Walze nicht oben, sondern unten verläßt. Wenn die schiefe Ebene nicht zu steil ist, so hat man den unerwarteten Anblick, daß die Walze nicht nur hinunterrollt, sondern daß sie, wenn man aufwärts zieht, bergan rollt und das Band weiter um sich herumwickelt, bis sie bei der festhaltenden Hand ankommt. Bei einem Kinde, das mit einer Fadenrolle spielte, sah ich diese Erscheinung zum erstenmale, suchte mir eine Theorie derselben, und da der Versuch unsern hiesigen Physikern den HH. Professoren Reusch und Neumann ebenfalls neu und überraschend war, so glaube ich ihn veröffentlichen zu sollen, um so mehr, als sich im Unterrichte lehrreiche mechanische Betrachtungen daran knüpfen und der Apparat ohne Kosten zu bekommen ist.*

•Für die Theorie der Erscheinung einige kurze Bemerkungen. Die schiefe Ebene zeichne man sich als eine Gerade ab , die mit der horizontalen Linie den Winkel q macht, der also die horizontale Neigung der schiefen Ebene ist. Ein Kreis mit Mittelpunkt o und Halbmesser R berühre ab in c und bedente die beiden Scheiben; ein kleinerer, concentrischer Kreis mit Halbmesser r bedeute die Walze und schneide den Halbmesser oc des ersten Kreises in d . Eine Tangente de in d am kleineren Kreise, die also parallel ab ist, bezeichnet das Band, an welchem die Hand mit der Kraft P ziehe; de muß demnach ansteigend gezeichnet werden. Eine Gerade og durch den Mittelpunkt, welche, parallel mit ab , abwärts gehend gezeichnet wird, stellt diejenige Composante des Gewichts Q der Rolle vor, welche das Hinabrollen hervorbringen würde und welche $= Q \sin q$ ist. Zieht aber die Kraft P in der Richtung de aufwärts, so erwacht in c durch Reibung eine abwärts gerichtete Kraft auf ab , welche $= N$ sey. Zwischen diesen drei parallelen Kräften, um welche es sich allein handeln kann, besteht Gleichgewicht, wenn

$$P = Q \sin \varphi + N \quad (1)$$

und

$$N \cdot cd = Q \cdot \sin \varphi \cdot od \quad (2)$$

Die Gleichung (1) ist im Allgemeinen immer möglich, wenn man P beliebig vergrößern kann. Aber (2) kann unmöglich werden, wenn die horizontale Neigung φ zu groß genommen wird. Ist nämlich F der sogenannte Reibungscoefficient, so ist das Maximum für die Kraft N , wenn sie $= F \cdot Q \cdot \cos \varphi$ wird. Für diesen Fall sey die horizontale Neigung der Ebene $= \alpha$; die Gleichung (2) geht alsdann über in

$$F \cdot Q \cdot \cos \alpha \cdot cd = Q \cdot \sin \alpha \cdot od$$

oder

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{F \cdot (R - r)}{r} \quad (3).$$

Hieraus bestimmt sich der Winkel α als Gränzwert von φ und es liegt in dieser Gleichung (3), daß die Ebene um so steiler genommen werden darf, je größer R und je kleiner r ist.*

* Ist aber $\varphi < \alpha$, so ist auch $N < F \cdot Q \cdot \cos \alpha < F \cdot Q \cos \varphi$, und man kann dann das Gleichgewicht stören durch Vergrößerung von P , d. h. durch stärkeres Ziehen mit der Hand; es erwacht in c eine größere Kraft als N , während die Kraft $Q \sin \varphi$, die in o angreift, gleich bleibt. Ehe also N ihren Gränzwert erreicht, folgt eine Drehung der Geraden co um c , wie wenn c der feste Punkt eines Hebels co wäre, an welchem das Moment der Kraft P größer ist, als das Moment der Kraft $Q \sin \varphi$. Die Folge dieser Drehung ist ein Hinaufrollen und ein Umwickeln des Bandes de . Für jeden höher liegenden Berührungspunkt wiederholt sich dann das Nämliche.*

* Ich habe hier nur den einfachsten Fall behandelt, bei welchem de parallel ab gehalten wird, und überlasse es dem Leser, die Theorie zu verallgemeinern für beliebige Richtungen der de . Für das Gelingen des Versuches bemerke ich noch, daß ein Faden oder eine Schnur weniger geeignet ist als ein breites Band, denn sobald der Faden nicht in der Mitte zwischen den Scheiben die Walze verläßt, so stellt sich diese schief, während bei einem Bande dieß weniger zu befürchten ist.*

Tübingen.

Kommerell.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXXXIII.

I. Ueber die elektromotorischen Kräfte zwischen Wasser und einigen Metallen; von E. Gerland.

§. 1.

Bekanntlich herrschen unter den Physikern zwei verschiedene Ansichten über den Ursprung der elektrischen Erregung, die bei der Berührung zweier heterogener Körper beiden gleich große, aber entgegengesetzte Elektrizitätsmengen mittheilt. Die eine dieser Ansichten, die Contacttheorie, geht davon aus, daß die Erregung die Wirkung einer den betreffenden Körpern eigenthümlichen Kraft der Contactkraft sey, während den bei dem fraglichen Vorgange oft genug mit auftretenden chemischen Processen nur eine secundäre Wirkung zukomme, wogegen die andere, die chemische Theorie, die Existenz dieser Kraft leugnet und im chemischen Proceß die einzige Ursache der in Rede stehenden Elektrizitätsentwicklung sieht. Es war bereits viel von den Anhängern beider Theorien hinüber und herüber gestritten worden, ohne daß es gelungen wäre, den Streit zum Austrag zu bringen, als Hr. Schönbein¹⁾ im Jahre 1838 durch Aufstellung einer neuen chemischen Theorie den Ausgangspunkt der Controverse gänzlich verrückte.

Genannter Forscher denkt sich nämlich den Vorgang der Elektrizitätserregung durch Contact in ganz ähnlicher Weise, wie den bei der Elektrolyse stattfindenden. Beim Eintauchen zweier isolirter Metallplatten in ein Gefäß mit Wasser z. B. richten sich nach seiner Ansicht die Wassermoleküle so, daß der Sauerstoff der einen, der Wasserstoff

1) Schönbein, Pogg. Ann. Bd. XXXIII.

Poggendorff's Annal. Bd. CXXXIII.

der andern Platte zugekehrt ist, bleiben aber dann, nachdem so »die Tendenz zum chemischen Proceß« hergestellt ist, im statischen Zustande. Doch erscheinen nun beide Platten elektrisch und es müssen sich in dem Augenblicke, wo dieselben in leitende Verbindung gebracht werden, die auf ihnen angesammelten Elektrizitätsmengen ausgleichen. Die dieser Ausgleichung gleichzeitige Wasserzersetzung stellt nun aber, von der eingetretenen Oxydbildung abgesehen, sogleich den früheren Zustand wieder her, der Vorgang kann sich von neuem wiederholen und so fort und fort wiederkehren. Es ist dabei an sich gleichgültig, welchen von beiden Vorgängen man als den primären, welchen als den secundären betrachten will, aber es ist unmittelbar klar, daß die Contacttheorie die Richtung der Moleküle als den primären Vorgang ansehen, die chemische Theorie die entgegengesetzte Annahme machen mußte, um den vorliegenden speciellen Fall zu erklären.

Allgemein war dadurch die Streitfrage insofern eine andere geworden, als es sich nunmehr nur noch darum handelte, ob bei der Berührung von Körpern, die chemisch nicht aufeinander wirken, eine elektromotorische Kraft auftreten, oder ob dieselbe nur durch Körper entwickelt werden kann, bei deren Berührung zugleich chemische Action auftritt. Während daher die Erklärung der Fundamentalversuche sich den Anhängern der Contacttheorie unmittelbar ergab, so liegt für diejenigen der chemischen Theorie hier auch jetzt noch eine beträchtliche Schwierigkeit. Dieselbe war für sie nur dadurch zu heben, daß sie die bei Berührung zweier ungleichartigen Metallplatten entstehende Elektrizität als eine Folge der chemischen Einwirkung der umgebenden Medien auf die Platten auffasste, in der Weise, wie es De la Rive¹⁾ gethan hat. Da nach den Versuchen von Pfaff²⁾ und Fechner³⁾ der Volta'sche Fundamentalversuch dasselbe Resultat liefert unter der

1) De la Rive, Pogg. Ann. Bd. XL.

2) Pfaff, Revision der Lehre vom Galvanismus.

3) Fechner, Pogg. Ann. Bd. XLII.

Glocke der Luftpumpe oder in trockenem Wasserstoffgas, als in freier Luft, so können nur die auf der Oberfläche der Platten condensirten Gasschichten die Elektricitätserregung bewirken. Von diesen sind aber, wie Hr. Beetz ¹⁾ nachgewiesen hat, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure so gut, wie unwirksam; es kann mithin nur die condensirte Feuchtigkeit die Ursache der Elektricitätserregung seyn. Ist das aber der Fall, so muß die elektrische Differenz zweier Metalle gleich dem halben Unterschiede zwischen den elektrischen Erregungen beider Metalle und dem Wasser seyn, ²⁾ wie folgende Rechnung zeigt.

Sind die beiden in Contact befindlichen Metalle M und M' , so werden beide schon vor ihrer Berührung durch die Feuchtigkeit ihrer Gasatmosphäre elektrisch erregt seyn, so daß, wenn auf M eine elektrische Ladung

$$- M / HO$$

hervorgerufen wäre, auf M' eine ebensolche

$$- M' / HO$$

entstände, vorausgesetzt, daß beide Metalle in Berührung mit Wasser negativ werden. Die beiderseitigen Gasschichten hätten dann die Ladungen

$$+ M / HO \text{ und } + M' / HO.$$

Beide wären in den gewöhnlichen Verhältnissen nicht wahrnehmbar, würden aber beide Platten in Berührung gebracht, so würde, wenn wir annehmen, daß

$$M / HO < M' / HO$$

sich durch die Berührungsstellen der Platten auf beiden eine gleich große Ladung herstellen, indem von M' auf M eine Elektricitätsmenge

$$- a = - \frac{1}{2} (M' / HO - M / HO)$$

überginge. Es befände sich dann auf M eine Elektricitätsmenge

$$- (M / HO + a) = - M / HO - a$$

1) Beetz, Pogg. Ann. Bd. LXXVII.

2) Vergl. Wüllner, Experimentalphysik Bd. II, S. 825, wo indessen irrtümlich die elektrische Differenz zweier Metalle gleich dem Unterschiede der genannten Differenzen gesetzt ist.

und demnach auf M' eine ebensolche

$$-(M' | HO - a) = -\bar{M}' / HO + a.$$

Von derselben würde aber an M durch die Elektricität der umgebenden Gasschicht $-M / HO$, an $M' - M' / HO$ compensirt und es wäre an M gemessen

$$-M / M' = -a = -\frac{1}{2}(M' / HO - M / HO)$$

an M' dagegen

$$+M / M' = +a = +\frac{1}{2}(M' / HO - M / HO)$$

die Elektricitätsmenge, die nach Aufsen wirksam werden könnte.

Bei dieser Erklärungsweise vermifst man freilich die Berücksichtigung der Leitungsfähigkeit des Wassers. Man sieht indessen sofort, wie die Prüfung der Formel durch das Experiment gleichbedeutend ist mit der Prüfung der chemischen Erklärungsweise der Fundamentalversuche. Dieselbe kann in doppelter Weise geschehen; zunächst würde die Richtigkeit der chemischen Theorie vorausgesetzt, bei Anwendung eines Metall-Wasser-Condensators, dessen Metallplatte durch einen ihr gleichartigen Draht, der in das Wasser eintaucht, dieses berührte, keine elektrische Ladung zeigen dürfen, da sie ja dann nicht weiter erregt werden könnte, als sie es durch das Wasser der ihr anhaftenden Gasschicht bereits ist; bei Anwendung ihr ungleichartiger Drähte aber Ladungen zeigen, die im Verhältniß der elektrischen Differenzen der Metalle des Drahts und der Platte stehn müßten. Sodann liesse sich direct durch numerische Bestimmung der Werthe der elektrischen Differenzen zwischen Metallen und Wasser über die Zulässigkeit der in Rede stehenden Erklärung entscheiden. Würde sich zeigen, daß unter Benutzung der so gewonnenen Zahlen sich nach der aufgestellten Formel allgemein die elektrischen Differenzen der Metalle wiedergeben ließen, so wäre dies eine wichtige Bestätigung der Schönbein'schen Theorie, während das Nichtbestehen jener Beziehung die Voraussetzung der Contacttheorie, daß auch durch Berührung von Körpern, die chemisch nicht aufeinander wirken, Elektricität entstehen könne, sehr wahrscheinlich machen würde. Diese Prüfung

zu versuchen, war der Zweck der im folgenden darzulegenden Arbeit.

§. 2.

Von älteren Messungen der elektromotorischen Erregung zwischen Metallen und Wasser liegen nur die Beobachtungen Péclet,¹⁾ veröffentlicht im Juni 1841, vor. Dieselben scheinen mir indessen weder für die eine, noch die andere Theorie zu sprechen. Péclet hat mit Hülfe des Condensators an einem von ihm construirten Goldblattelektroskop die elektromotorische Kraft zwischen Metallen und Wasser durch die Gröfse des Winkels, den die Goldblättchen nach der Ladung miteinander bilden, gemessen, indem er die Erregung und Verbindung der Condensatorplatten durch die feuchten Finger bewirkte, eine Methode freilich, die gewifs nicht auf ein hohes Maafs von Genauigkeit Anspruch machen kann, da in Folge der Hautthätigkeit immer mehr oder weniger grofse Mengen verschiedener Salzlösungen sich an den Fingern befinden. Er hat ausserdem auch die Spannung einer Anzahl Metalle durch directe Beobachtung aufgestellt. Vergleichen wir dieselbe mit der, welche mit Hülfe der im vorigen Paragraphen aufgestellten Formel aus den elektrischen Differenzen zwischen Wasser und den betreffenden Metallen gefunden wird, so ergibt sich folgende Zusammenstellung.

Spannungsreihe nach Péclet's	Dieselbe berechnet nach den von
directen Beobachtungen	Péclet gefundenen Differenzen M/HO

+	+
Zink	Zink
Blei	Blei
Zinn	Zinn
Wismuth	Eisen
Antimon	Antimon
Eisen	Wismuth
Kupfer	Kupfer
—	—

Für Bi/HO und Cu/HO erhält Péclet denselben

1) Péclet, *Ann. de chim. et de phys.* 3. Série T. II, p. 233 ff.

Werth, so daß die Ordnung der beiden letzten Metalle willkürlich ist. Wollte man nun hieraus Folgerungen ziehen, so würden dieselben eher zu Gunsten der Contacttheorie, als der chemischen ausfallen. Nun sind aber nach dem negativen Ende der Reihe hin die Unterschiede der einzelnen Werthe der Differenzen zwischen Metall und Wasser geringer, wie an der positiven Seite. An jener würden also Beobachtungsfehler einen größeren Einfluß ausüben, als an dieser. Auch die Spannungsreihen, die von andern Forschern aufgestellt sind, weichen an derselben Stelle von einander ab. So ordnet

Seebeck ¹⁾	Pfaff ²⁾	Hankel ³⁾
+	+	+
Antimon	Eisen	Antimon
Wismuth	Wismuth	Wismuth
Eisen	Antimon	Eisen
Kupfer	Kupfer	Kupfer
—	—	—

Man wird also aus Péclet's Zahlen einen Beweis weder für die eine noch die andere hernehmen können. Auch kann ich Hrn. Wiedemann ⁴⁾ nicht beipflichten, der aus denselben findet, daß »im Allgemeinen die elektrische Erregung um so kleiner wird, je weniger die Metalle durch die verschiedenen Flüssigkeiten chemisch angegriffen werden.« Zwar nehmen die elektrischen Differenzen zwischen Metallen und Flüssigkeiten der Art ab, daß die mit Zink gemeinlich am größten, die mit Platin oder Gold am kleinsten werden, dagegen werden dieselben mit Flüssigkeiten, die auf die Metalle chemisch nicht einwirken, so namentlich mit Olivenöl, oft sogar noch größer, wie mit verdünnten Säuren. Péclet selbst hat in dieser Hinsicht aus seinen Zahlen nur den Schlufs gezogen, daß »Kali und Ammoniak mehr Wir-

1) Seebeck, Abhandlungen der Berliner Akademie 1822 bis 1823.

2) Pfaff, Pogg. Ann. Bd. LI.

3) Hankel, Abhandlungen der königl. sächs. Gesellschaft der Wissenschaften. Math.-phys. Klasse Bd. VI.

4) Wiedemann, Lehre vom Galvanismus Bd. I, S. 12.

kung hervorbringen, als die sauren Lösungen*, keinesfalls nehmen die elektrischen Erregungen so ab, daß sich hierauf eine Regel gründen ließe.

§. 3.

In neuer Zeit hat Hr. Hankel ¹⁾ die elektrischen Differenzen zwischen Metallen und zwischen Metallen und Wasser gemessen und zwar in folgender Weise:

Als Meßinstrument wendet er sein Elektrometer an, ein in der Weise verbessertes Behrens'sches Goldblattelektroskop, daß die trockne Säule durch eine in ihrer Mitte zur Erde abgeleitete Zink-Wasser-Kupferkette ersetzt ist, die an den Polen eine sehr constante Spannung zeigt. Die Pole werden gebildet durch zwei elliptische Messingplatten von geringer Excentricität, deren große Axe der Längsrichtung des Goldblättchens parallel ist und die senkrecht auf ihre Flächenausdehnung verschoben werden können. Man kann sie auf weniger als 0,5 Linien dem Goldblättchen gleichzeitig nähern, ohne daß dasselbe an die eine oder andere von ihnen von selbst anschlägt. Der Ausschlag des Goldblättchens wird mittelst eines Mikroskops beobachtet, in dessen Ocular sich ein Mikrometer befindet, dessen Theilstriche um $0^{\text{mm}},2$ von einander entfernt sind. Als Marke am Goldblättchen dient ein an dessen unterm Rande befindlicher auffallender Punkt, wie er sich beim Zuschneiden des Blättchens auch mit dem schärfsten Messer immer bildet. Mittelst eines zwischen die Pole der Säule und die Polplatten des Instruments eingeschalteten Commutators lassen sich dann in den Platten momentan die Pole verwechseln wodurch bei unveränderter elektrischer Spannung im Goldblättchen letzteres einen gleich großen Ausschlag nach der andern Seite zeigt, die Größe des abzulesenden Winkels demnach verdoppelt wird.

Die Condensatorvorrichtung bestand bei Messung der elektrischen Differenzen zwischen Metallen aus zwei horizontalen Kupferplatten, von denen die eine auf drei einem hohlen Glascylinder aufge kitteten Schellackstäbchen aufge-

1) Hankel, a. a. O. Bd. VI.

klebt war, die andere mit Hülfe von Schnur und Rolle niedergelassen und emporgezogen werden konnte, so jedoch, daß sie der einmal gegebenen Lage in allen Höhen parallel blieb. Es war dafür gesorgt, daß Glas und Schellack stets unelektrisch blieben.

Auf die untere Kupferplatte wurde dann die zu untersuchende Metallplatte einfach aufgelegt und diese darauf ebenso, wie die obere Platte mit Hülfe einer sehr empfindlichen Wasserwaage genau horizontal gestellt. Die obere bewegliche Platte war durch einen Platindraht mit dem Goldblättchen des Elektrometers in Verbindung, welcher während und bis kurze Zeit nach der Annäherung an die feste Platte zur Erde abgeleitet wurde. »Diese Ableitung¹⁾ geschah aber nicht durch Berührung des Drahtes mit der Hand, sondern durch einen nicht allzudünnen mit der Erde in ununterbrochener Verbindung stehenden Kupferdraht, der an seinem oberen Ende ein Stück Platindraht trug. Der Kupferdraht war so lang, daß die ihn führende Hand nicht in die Nähe der obern Verbindungsdrähte und des Condensators kam, sondern fast ganz hinter Schirmen verdeckt blieb«. Die untere Kupferplatte und mithin die auf ihr liegende Platte des zu untersuchenden Metalls ist auch anfangs mit der Erde in leitender Verbindung, wird dann kurz vor dem Abheben der obern Platte isolirt und der beim Abheben eintretende Ausschlag des Goldblättchens im Elektrometer beobachtet. Darauf wird an Stelle der aufgelegten Platte die zu vergleichende gebracht und ebenso behandelt.

Aus den beobachteten Ausschlägen berechnet Hr. Hankel die elektrische Differenz der beiden Metalle, die wir mit M und M' bezeichnen wollen, durch Subtraction der an beiden nacheinander aufgelegten Platten nach seiner Ansicht sich bildenden Ladungen

$$P = (m - 1) (\text{Cu} / \text{Pt} + \text{Pt} / A) - n (M' / \text{Pt} + \text{Pt} / A),$$

$$p = (m - 1) (\text{Cu} / \text{Pt} + \text{Pt} / A) - n (M / \text{Pt} + \text{Pt} / A)$$

unter der Voraussetzung, daß die durch Pt / A bezeichnete, durch Einwirkung der Erde auf den Platindraht entstehende

1) Hankel, a. a. O. Bd. VI, S. 13.

Erregung während der Dauer der nöthigen Versuche dieselbe bleibt, nämlich

$$p - P = n (M / Pt - M' / Pt) = n \cdot M / M'.$$

Indem er nun n , einen die verstärkende Wirkung des Condensators darstellenden Factor als bei allen Versuchen constant setzt, ist er im Stande, die elektrische Erregung zwischen den verschiedenen Metallen zu berechnen.

Um dann die elektrische Differenz zwischen Metallen und Wasser zu bestimmen, brauchte Hr. Hankel als obere Platte dieselbe Kupferplatte, anstatt des die untere Platte tragenden Glascylinders nebst Schellacksäulchen aber stellte er isolirt ein trichterförmiges Glasgefäß auf, mit dem seitlich eine engere knieförmig gebogene Glasröhre communicirte. Indem er nun auf den Rand des horizontal gestellten Gefäßes nach einander eine Zink- und Kupferplatte legte, bestimmte er, wie oben die als Einheit dienende elektrische Differenz Zn / Cu . Dann wurde der Trichter mit destillirtem Wasser gefüllt, das Niveau desselben dem Trichterrande gleich gemacht, die abgeleitete obere Platte auf einen Abstand von $0^{\text{mm}},94$ herabgelassen, und nun ein mit der Erde durch einen Kupferdraht in Verbindung stehendes Stück blanken Kupfers in die seitliche Röhre eingetaucht. Alsdann isolirt Hankel die Platte und zieht sie, während das Kupferstück im Wasser eingetaucht bleibt, empor. Die Rechnung gestaltet sich dann, wie oben, nur daß an Stelle des Zeichens M' das chemische Zeichen des Wassers tritt.

Eine so eingehende Auseinandersetzung des Hankel'schen Verfahrens erschien nöthig, um über die Zuverlässigkeit seiner Zahlen entscheiden zu können. Dasselbe erscheint keineswegs einwandfrei. Zunächst erregt es Bedenken, daß bei der Construction des Elektrometers der Einfluss, den die veränderte Vertheilung der Elektrizität auf Goldblättchen und Polarplatten bei verschiedenen Ausschlägen des ersteren und die dadurch veränderte Anziehung nöthwendig hervorbringen muß, vernachlässigt wird. Hr. Hankel glaubt zwar, »daß¹⁾ bei der symmetrischen Anord-

1) Hankel, a. a. O. Bd. VI, S. 7.

nung aller Theile auf beiden Seiten des Goldblättchens eine gleiche Vertheilungswirkung seitens dieser letztern auf die Scheiben eine gleiche Einwirkung der durch die Pole der Säule gleich stark elektrisirten Scheiben auf das Goldblättchen wahrscheinlich sey. Da er indessen bei sonst sehr ausführlicher Mittheilung der Dimensionen seines Apparates keine Angabe über die Länge des Goldblättchens, sowie die gewöhnliche und größste Entfernung der beiden Polplatten von einander und von der Ruhelage des Goldblättchens macht, so ist es leider nicht möglich die Berechtigung seiner Annahme zu prüfen oder sich ein Urtheil über den Grad der Wahrscheinlichkeit zu bilden.

Sodann ist als eine nicht ganz erwiesene Annahme zu bezeichnen, daß die Einwirkung der Erde und der durch Schirme wohl nicht abzuhaltende Einfluß der Hand des Beobachters auf die ableitenden Platindrähte während der zu den Beobachtungen nöthigen Zeit derselbe bleibt. Zu zwei vergleichenden bedarf zwar Hr. Hankel nur $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{4}$ Minute, doch wird diese Zeit dadurch beträchtlich verlängert, daß er aus mehreren auf einander folgenden Beobachtungen an derselben Platte das Mittel nimmt. Daß der Einfluß der Erde in nicht zu langer Zeit wechselt, ist mir durch eigens zu diesem Zweck angestellte Versuche wahrscheinlich geworden. In wie weit also Hr. Hankel bei der Art, wie er die elektromotorischen Kräfte aus seinen Versuchen berechnet, die desselben zu Grunde liegende Annahme, daß der Werth von Pt / A als constant zu betrachten sey, zu machen berechtigt ist, muß dahin gestellt bleiben.

Endlich waren die Metalle, deren elektrische Differenzen untereinander und mit Wasser Hr. Hankel gemessen hat, nicht alle chemisch rein. Bei einigen bemerkt er ausdrücklich, daß er sich des käuflichen Metalls bediente, bei andern spricht er sich nicht über diesen wichtigen Umstand aus. Er folgert daraus, daß sich käufliches Kupfer galvanisch niedergeschlagenem sehr nahe gleich verhielt, daß die

von ihm bestimmten Werthe von den für die reinen Metalle gültigen wohl nicht erheblich abweichen würden. Indessen scheint es fraglich, ob man von diesem speciellen Fall ausgehend einen so allgemeinen Schlufs wird ziehen dürfen.

Bei der Bestimmung der elektrischen Differenzen zwischen Wasser und Metallen scheint sodann eine vielleicht nicht unbeträchtliche Beeinflussung des Resultates möglich zu seyn durch die mit Nothwendigkeit über der Oberfläche des unbedeckt stehenden Wassers sich bildende feuchte und somit mehr oder weniger leitende Luftschicht. Einen durch Veränderung der Gränzfläche der obern Kupferplatte möglichen Fehler vermeidet Hr. Hankel, keineswegs aber den durch Ausgleichung der Ladung der Kupferplatte und des Wassers im Trichter möglichen. Und doch scheint es, als ob gerade dieser beträchtlich werden kann. Denn wenn die Leitungsfähigkeit der feuchten Luftschicht zwischen der Kupferplatte und dem Wasser gleich der des Wassers würde, oder was auf dasselbe hinauskommt, wenn die Platte in das Wasser tauchte, würde die Ladung beträchtlich kleiner werden.

Unter diesen Umständen wäre es sehr wünschenswerth, wenn es möglich wäre die von Hrn. Hankel gemessenen Werthe auf irgend welche Art zu controliren. Leider scheint dies bei Anwendung seiner Methode unmöglich; denn er kann an derselben Abänderungen nicht anbringen, wodurch bei verschiedenen Versuchen die möglichen Störungen zum Theil gar nicht oder in ersichtlich verschiedener Weise ihren Einflufs ausübten. Ein Controlversuch, wie der, wo sich findet, einmal an einem Kupfer-Wasser-Platin-Element ¹⁾

$\text{Cu} / \text{HO} + \text{HO} / \text{Pt} + \text{Pt} / \text{Cu} = - 0,18 \text{ Zn} / \text{Cu}$
und dann aus den Einzelwerthen

$$\text{Cu} / \text{Pt} = + 0,23 \text{ Zn} / \text{Cu}$$

$$\text{HO} / \text{Pt} = + 0,14 \text{ Zn} / \text{Cu}$$

$$\text{HO} / \text{Cu} = + 0,09 \text{ Zn} / \text{Cu}$$

$$\text{Cu} / \text{HO} + \text{HO} / \text{Pt} + \text{Pt} / \text{Cu} = - 0,18 \text{ Zn} / \text{Cu}$$

1) Hankel, a. a. O. Bd. VII, S. 625.

beweist deshalb nur, dafs bei den betreffenden Versuchen die zu erwartenden Fehler in derselben Gröfse und demselben Sinne aufgetreten sind. Derselbe steht auch viel zu vereinzelt da, um eine wirkliche Controle für die gefundenen Resultate zu geben, da bei Messungen, wie die vorliegenden, Controlversuche wohl nur dann Bedeutung haben können, wenn sie jede der gefundenen Zahlen auf ihre Richtigkeit prüfen lassen.

Durch die Arbeiten eines anderen Forschers, Kohlrausch's, der ebenfalls aber nach einer andern Methode die elektrischen Differenzen zwischen Metallen bestimmt hat, ist es indessen möglich eine Prüfung der Hankel'schen Zahlen und dadurch seines Verfahrens vorzunehmen, wenn es sich zeigen sollte, dafs Kohlrausch's Methode die gegen die Hankel'sche erhobenen Einwürfe nicht treffen, ohne dafs ihr andere gemacht werden können.

Kohlrausch's Arbeiten über diesen Gegenstand sind in Wüllner's Experimentalphysik ¹⁾ so eingehend besprochen, dafs ich hier wohl nur darauf zu verweisen brauche. Ich wende mich deshalb zur näheren Betrachtung der Einzelheiten derselben, soweit dies hier erforderlich ist.

Die Weise, wie Kohlrausch zunächst bei Anwendung seines Elektrometers, für das leider nicht so genaue Vergleichen mit dem Hankel'schen vorliegen, als sie Kohlrausch für nöthig hielt, da er für gewisse Fälle seyn Instrument an Stelle der Drehwaage zu setzen beabsichtigte, eine durch veränderte Vertheilung möglicher Weise veränderte Anziehung unmöglich machte, wird in §. 6 genauer erörtert werden. Es genüge hier auf die Thatsache hinzuweisen. Eine Ladung der Platten durch Berührung der Erde mit den sie ableitenden Drähten ist deshalb unmöglich, weil die Platten, so lange der Condensator zusammengesoben steht, stets isolirt sind, und da dieselben auf galvanischem Wege mit chemisch reinen Oberflächen versehen waren, so bleibt keines durch das Verfahren des Hrn. Hankel hervorgerufene Bedenken bei dem von Kohlrausch

1) Bd. II, S. 664 und S. 814 ff.

angewendeten bestehn. Die Schwierigkeit der genau gleichen Einstellung der Condensatorplatten bei zu vergleichenden Versuchen, die Hr. Hankel durch Einstellung mit dem Mikroskop überwindet, umgeht Kohlrausch wohl auf noch bequemere Weise durch die Construction seines Condensators. Um die Resultate zweier Condensatoren direct auf einander beziehen zu können, vergleicht er die an ihnen erhaltenen Werthe direct mit der Elektricitätsmenge, die an den Polen eines Daniell'schen Elementes frei wird und von der Constanz derselben während eines Versuches überzeugt er sich wiederum durch Controlversuche, die jeder Beobachtung folgen. Man sieht sofort, daß die Einwände gegen das Hankel'sche Verfahren das von Kohlrausch angewendete nicht treffen, und daß andere Einwände gegen dasselbe nicht zu erheben sind. Doch dürfen wir nicht eher auf eine Vergleichung der Zahlen beider Forscher eingehen, ehe wir nicht einen Blick auf die Art geworfen haben, wie sie ihre Apparate vor den störenden äußeren Einflüssen, die diese Versuche so überaus schwierig machen, geschützt haben.

§. 4.

Es wird wohl kaum der Rechtfertigung bedürfen, wenn ich dies in einem besonderen Abschnitte unternehme. Ist es doch gerade dies gleichsam launige Wesen des Condensators, was ihn lange Zeit so sehr in Mißcredit gebracht hat. Nur zu oft wird die Geduld des Beobachters dadurch auf harte Proben gestellt, daß die Platten Ladungen zeigen, deren Ursprung dunkel ist, deren Größe aber beträchtlich seyn kann. Es kam daher vor allem darauf an den Grund derselben zu finden. So lange er Condensatoren anwendete, deren Platten Lackstellen trugen, welche beim Zusammen-Schieben oder -Legen in directe Berührung kamen, suchte Kohlrausch jenen Grund in eben dieser »Berührung des Schellacks beim Aufeinandersetzen der Platten«¹⁾. Bei seinen späteren Condensatorvorrichtungen, wo diese Lackstellen weggefallen waren, glaubte er ihren Sitz auf

1) Kohlrausch, Pogg. Ann. Bd. LXXXII.

den am Apparate befindlichen Isolatoren, namentlich also den die Condensatorplatten isolirenden Schellackcylindern suchen zu müssen und er gab sich viel Mühe, diese, sowie alle andern angewandten Schellacktheile dadurch unschädlich zu machen, daß er ihre Oberfläche mit Hülfe der Löthrohrflamme unelektrisch zu machen suchte. Eig später zur Untersuchung der Einwirkung des geladenen Schellacks auf die Angaben der Platten angestellter Versuch ergab aber eine so unerwartet geringe Gröfse dieses Einflusses, daß Kohlrausch die gemachte Annahme fallen liefs.

Da er nun auferdem bemerkt hatte, daß stets die eine der Platten sich zu Gunsten der einen oder andern Elektrizitätsart ausspricht, welches Verhalten er die Parteilichkeit des Condensators nennt, da er ferner oft einen Zusammenhang zwischen dem Wechsel des Wetters und dieser Parteilichkeit wahrgenommen, so kam er auf die Vermuthung, daß die meist negative Oberfläche des Hauses etwa durch das Glas selbst bei geschlossenem Fenster auf die im Innern befindlichen Apparate einwirken könne. Er legt derselben jedoch ausdrücklich einen besonderen Werth nicht bei, weil sie durch die zu ihrer Bestätigung angestellten Versuche nicht hinlänglich unterstützt wurde.

Die Hypothese war nun freilich wenig geeignet, um ihn auf Vorsichtsmaafsregeln zu führen, trotzdem waren die von ihm angewendeten ebenso einfach, wie ausreichend. Um sich zunächst zu überzeugen, daß der Zustand der Platten nicht auf irgend welche Weise zu einer Ladung Anlaß gebe, liefs er den Condensator zusammengeschoben etwa 1 Stunde lang isolirt stehen und begann erst die Messungen, wenn derselbe alsdann keine Ladung zeigte. Um die Ladung jedesmal an beiden Platten messen zu können, hatte er ja gerade seinen Condensator construirt. Fand er die Angaben an beiden Platten gleich, so durfte er sicher seyn, daß sie die Menge der mitgetheilten Elektrizität genau wiedergab; ja er hält es nicht einmal für nöthig, daß beide Platten genau gleiche Elektrizitätsmengen zeigen, sondern daß es genüge, wenn jedesmal bei zwei zu vergleichenden

Versuchen die an beiden Platten beobachteten Werthe einander proportional wären, eine Behauptung, für deren Richtigkeit der Beweis weiter unten beigebracht werden soll.

Die Zahlen Kohlrausch's erscheinen also auch in dieser Hinsicht so zuverlässig, als sie im vorliegenden Falle nur seyn können.

Hr. Hankel erklärt sich mit der Hypothese Kohlrausch's nicht einverstanden. Er sieht vielmehr die »in der Luft des Zimmers¹⁾ vorhandene Elektricität« als die Ursache der von ihm beobachteten Störungen an. Zur Entstehung dieser Ansicht mag die Beobachtung, daß das Anzünden von Gasflammen, die in einem Glascylinder brannten, beträchtliche Störungen hervorrief (die ich übrigens, obwohl sich im Laufe meiner Versuche oft genug Gelegenheit bot, nicht habe machen können) wesentlich beigetragen haben. Er sucht nun diese störende Vertheilungswirkung der elektrischen Luft des Zimmers durch Vermeidung von starken Anhäufungen der Elektricität unmöglich zu machen und glaubt dies durch eine mitten im Zimmer brennende Alkoholflamme, deren Docht abgeleitet ist, zu erreichen. Ist aber der Zustand der Luft während zwei Beobachtungen der nämliche geblieben, so eliminirt sich durch die Art wie er rechnet, der Fehler von selbst.

Doch wird auch jedesmal die Einwirkung der elektrischen Zimmerluft, wenn er nicht so groß ist, daß die Beobachtungen überhaupt unterbleiben müssen, durch eigends hierzu angestellte Messungen bestimmt. Diese nimmt Hr. Hankel auf zweierlei Art vor.

Er stellt nach der ersten der obern Kupferplatte eine ihr nahezu gleichwerthige Platte entgegen. Die geringe Ladung, die diese bei 1^m Entfernung von der Kupferplatte zeigt, wird dann, wie er glaubt, im vierzigfachen Abstand unmerklich seyn. Die Ladung, die also die obere Platte in der Höhe von 40^m über der untern zeigt, wird demnach von der Luftelektricität herrühren. Die Messung derselben wird nun vor und nach der eigentlichen Beobachtung

1) Hankel, a. a. O. Bd. VII, S. 589.

vorgenommen und von dem gefundenen Werthe der so bestimmte Correctionswerth abgezogen. Hierbei ist freilich, welchen Einwurf sich Hr. Hankel auch selbst macht, der Umstand vernachlässigt, daß bei dem Versuch zur Ermittlung der Correction die obere Platte um 39^{mm} weniger gehoben wird, als beim wirklichen Versuch. Da die Correctionswerthe indessen nur gering ausfallen, so glaubt Hr. Hankel keinen großen Fehler hierdurch zu begehen. Er hat jedoch nicht durch Zahlen gezeigt, ein wie großer Fehler hier befürchtet werden muß.

Dieses Verfahren konnte auch dann angewendet werden, wenn die untere Condensatorplatte aus Wasser bestand, indem man einen Draht in das Wasser tauchte, dessen Wirkung auf das Wasser diesem einen der obern Kupferplatte nahezu gleichen Zustand gab. Doch war dies nicht in allen Fällen möglich, deshalb operirte Hr. Hankel auch noch folgendermaßen: Er stellt zwischen die Platten und die Oberfläche des Wassers eine abgeleitete Kupferplatte, die den Trichter nach allen Seiten überragt und die obere Platte vor der Einwirkung jeder der untern mitgetheilten Elektrizität schützen soll und ermittelt alsdann an der obern Platte direct den Einfluß der Luftelektrizität.

Unter der Voraussetzung der elektrischen Zimmerluft nun wird das Lämpchen mit abgeleitetem Docht allerdings die gewünschte Wirkung haben, es würde unter dieser Voraussetzung die erste Art die Größe der Störung auf die Ladung der Condensatorplatten, von Außen her zu bestimmen, vollkommen ausreichen. Doch ist die Richtigkeit dieser Annahme von Hrn. Hankel keineswegs bewiesen und es wird weiter unten dargethan werden, daß sie nach meinen Beobachtungen kaum geeignet seyn dürfte, die eintretenden Störungen hinreichend zu erklären. Was aber die zweite Methode anlangt, so fragt es sich sehr, ob Hr. Hankel auf diese Weise eine Ladung beobachtet, die von der Luftelektrizität herrührt. Indem er dies glaubt, schließt er sich der Faraday'schen Anschauung über Influenzelektrizität an, wonach derselben keine Wirkung nach Außen zukom-

men soll, während Hr. Riefs wohl ausreichend das Irrthümliche derselben dargethan hat. Es wird im vorliegenden Falle die auf der großen Kupferscheibe erregte Influenzelektricität zweiter Art von ihr weggenommen, die der ersten bleibt aber und wird nun ebenso, wie die Elektricität des Wassers auf die bewegliche Kupferplatte influenzirend einwirken. Da dieselbe abgeleitet ist, entsteht also auf ihr eine Ladung, welche gleich ist der Differenz der Influenzelektricitäten, die durch die einzelnen Ladungen, die des Wassers und die von dieser influenzirten der zwischengestellten Kupferplatte hervorgerufen wird. Hr. Hankel mißt also keineswegs nur die Ladung durch die Luftelektricität.

Auch in Bezug auf die Vorsichtsmaafsregeln erscheint demnach das Verfahren Kohlrausch's einwurfsfrei im Gegensatz zu dem Hankel'schen und es wird bei der nun vorzunehmenden Zusammenstellung der Resultate beider Physiker, die um so mehr geboten seyn dürfte, als sie Hr. Hankel nicht gegeben hat, sondern nur gelegentlich einige der Zahlen Kohlrausch's in Noten unter dem Texte erwähnt, eine große Uebereinstimmung der beiderseitigen Resultate nicht zu erwarten seyn.

Die folgende Tabelle läßt dieß hervortreten. Die erste Spalte derselben enthält die chemischen Zeichen der meisten von Hrn. Hankel untersuchten Metalle, die in der zweiten Spalte, *K* überschrieben, stehende Zahl giebt die von Kohlrausch gefundene elektrische Differenz des in der ersten Spalte auf derselben Horizontalreihe stehenden Metalls mit Kupfer, mit dem der Ladung des bezeichneten Metalles zukommenden Zeichen und der zu Grunde liegenden Einheit, für die

$$\text{Zn} / \text{Cu} = 100$$

ist. Die dritte Spalte, *H*, überschrieben, giebt die zugehörigen von Hrn. Hankel gefundenen Werthe für dieselbe Einheit. Die vierte Spalte mit der Ueberschrift H_{aq} führt die von demselben Forscher gefundenen Werthe für die elektrischen Differenzen der in der nämlichen Horizontallinie

in der ersten Spalte stehenden Metalle mit Wasser, wie sie sich sogleich nach dem Eintauchen ergaben, auf dieselbe Einheit bezogen, auf, die fünfte Spalte H_u , endlich enthält die nach der Formel

$$M/M' = \frac{1}{2}(M'/HO - M/HO)$$

aus den Zahlen der vierten Spalte berechneten Werthe für die elektrischen Differenzen zwischen den Metallen, die also durch Subtraction des Werthes

$$Cu/HO = -9$$

von den Werthen der in der H_{aq} überschriebenen Spalte der Reihe nach berechnet sind. Wie man sieht, zeigen diese Zahlen nicht die geringste Aehnlichkeit mit den in Spalte 2 oder 3 enthaltenen.

	K	H,	H_{aq}	H_u
Al	—	+ 120	+ 12	+ 10,5
Zn	+ 100	+ 100	+ 16	+ 12,5
Cd	—	+ 81	+ 16	+ 12,5
Sn	—	+ 49	— 4	+ 2,5
Sb	—	+ 31	— 3	+ 3
Bi	—	+ 30	+ 3	+ 6
Fe	+ 31,9	+ 16	— 9	0
Cu	0	0	— 9	0
Au	— 15	— 10	— 10 bis 15	— 0,5 bis — 3
Pd	—	— 15	— 4	+ 2,5
Ag	— 9	— 18	— 8	+ 0,5
Pt	— 23	— 23	— 14	— 2,5

Die Uebereinstimmung der Zahlen Hankel's mit denen Kohlrausch's ist nicht groß genug, als das man die ersten für so genau halten könnte, das mit ihrer Zugrundelegung definitiv die durch Bestimmung der Wasserwerthe angestrebte Frage entschieden werden könnte. Es erschien daher keineswegs überflüssig die elektrischen Differenzen zwischen Metallen und Wasser nach einer Methode zu bestimmen, die sich der Kohlrausch'schen zur Bestimmung der elektrischen Differenzen zwischen Metallen soviel als möglich näherte.

§. 5.

Hierzu war zunächst die Untersuchung der elektrischen Differenzen der anzuwendenden Metalle nöthig. Dann erst

konnte die Untersuchung derjenigen zwischen Metallen und Wasser folgen.

Der erste Theil dieser Aufgabe wurde ganz nach Kohlrausch's Vorgang ausgeführt. Um die Resultate der beiden Condensatoren, von denen der eine als Platten eine Zink- und eine Kupferplatte enthielt, der andere Platten, welche aus den zu untersuchenden Metallen gefertigt oder mit ihnen galvanisch überzogen waren, mit einander vergleichen zu können, maafs dieser Forscher bekanntlich die Summe und Differenz, die die elektromotorische Kraft der Metalle mit der als constant zu betrachtenden an den Polen eines Daniell'schen Elementes giebt, an seinem Elektrometer und berechnete aus den so erhaltenen Werthen die gesuchten. Directe Beobachtung der elektrischen Differenz der Metalle gab ihm dann einen Controlwerth für die Richtigkeit der gefundenen Zahlen. Um dieß Verfahren ebenfalls anzuwenden, verfuhr ich folgendermaassen:

Auf einem an der Wand des Hauses befestigten Tische stand mitten vor einem Fenster, das nach West-Nord-West¹⁾ gerichtet war, das Elektrometer *E*, (siehe Fig. 1, Taf. IV), zu beiden Seiten zwei Condensatoren *C* und *C'*, von denen *C'* ein Kohlrausch'scher, *C* dagegen einfacher eingerichtet war und nicht die Möglichkeit der Verstellung der feststehenden Platte bot, dafür aber zugleich als horizontaler Condensator, als welchen ihn die Figur zeigt, benutzt werden konnte. Hinter dem Elektrometer war als Elektrizitätsquelle ein Meidinger'sches Element aufgestellt.

Um nun die Verbindung einer jeden Platte mit jedem Pole des Elementes, der Platten unter sich und mit dem Elektrometer leicht herstellen zu können, ohne dafs, auch wenn man die Aufmerksamkeit nicht allein darauf richtet, Fehler und Irrungen durch falsche Verbindungen zu befürchten sind, hat Kohlrausch den Apparat *K* angegeben. Die »exemplarische Bequemlichkeit« desselben, die er mit

1) Die letzten Versuche wurden nach Verlegung des physikalischen Cabinets der Poppelsdorfer Akademie an einem nach Ost-Süd-Ost gelegenen Fenster angestellt.

Recht rühmt, ist um so nöthiger, als um die einzelnen Versuche rasch auf einander folgen lassen zu können, die Condensatoren und das Elektrometer die Aufmerksamkeit des Beobachters vollständig in Anspruch nehmen. Zudem ist der Apparat leicht hergestellt. Er besteht aus einem parallelepipedischen Stücke trocknen Holzes, das auf dem Tische befestigt ist und in welches sieben Löcher gebohrt sind. In dieselben passen ebensoviele kleine Holzcyliner, welche 2^{cm},5 hohe Säulchen von braunem Schellack tragen. Auf diese sind mittelst eines kurzen Stiftes Messingnäpfchen befestigt, welche an einer Seite mit einem kleinen kupfernen Haken versehen sind. Um dieselben werden die von den Polen des Elementes und den Platten des Condensators kommenden mit Seide übersponnenen Kupferdrähte *d* geschlungen, und dann ihre Enden in das Näpfchen hineingebogen, welches mit Quecksilber gefüllt ist. Neben den Säulchen 1, 2, 5, 6 und 7 befindet sich je ein kleines in der Mitte durchschnittenen Holzcylinerchen, welches als Axenlager für einen aus Kupferdraht gebogenen Haken dient, der in der Ebene des Schnittes bewegt werden kann und so gestaltet ist, daß er, wenn er nach vorn geneigt wird, in das Quecksilber des Näpfchen vor ihm eintaucht. Das andere Ende steht mittelst eines Kupferdrahtes mit dem Kreuz *a* in Verbindung, das aus dickem Kupferdraht hergestellt, auf dem Klotze befestigt und an dem einen Arme zur Gasleitung des Hauses abgeleitet ist. So kann durch Vorbeugen jedes Hakens das zugehörige Näpfchen abgeleitet, durch Zurückziehen desselben isolirt werden.

Damit nun nach Belieben die nöthigen Verbindungen hergestellt werden konnten, waren die Vorrichtungen *c*, *b*, *e* und *f* hergestellt. Sie bestehen aus Glasstäben, an deren eines Ende ein Schellackcylinder gekittet ist, in welchen ein oder zwei zweimal rechtwinklig gebogene und an den Enden amalgamirte Kupferdrähte eingeschmolzen sind. *c* verbindet zugleich 4 mit 7 und 3 mit 6 oder 4 mit 2 und zugleich 1 mit 3, *b* 4 mit 6 und 3 mit 7 oder 4 mit 1 und 3 mit 2. Beide werden also nach Befinden die Summe oder

Differenz der Elektricitätsmenge des einen Pols des Elementes und der elektrischen Differenz zwischen den zu untersuchenden Metallen oder zwischen Zink und Kupfer liefern können. e gab die elektrische Differenz der Metalle allein. Unter Anwendung von o und f endlich konnte durch Verbindung des betreffenden Näpfchens mit dem Näpfchen 5, welches durch einen dünnen Kupferdraht mit dem Draht des Elektrometers in leitender Verbindung war, die Elektricität der einen oder andern Platte am Elektrometer geprüft werden.

Die Untersuchung der elektrischen Differenzen zwischen Metallen und Wasser wurde auf zweierlei Weise versucht, mittelst eines Condensators mit horizontalen und eines eben solchen mit verticalen condensirenden Flächen. Ich hoffte so entweder zwei einander controllirende Versuchsreihen zu erhalten oder mich von der Richtigkeit der Hankel'schen Beobachtung zu überzeugen, daß die Berührung mit Filtrirpapier eine elektrische Differenz verursacht und dem gemäß der Mehrzahl der Versuche über die elektrischen Erregungen zwischen Metallen und Flüssigkeiten ein nur bedingtes Zutrauen zu schenken ist.

Bei dem Condensator mit horizontalen Platten war die untere Platte eine der schon früher benutzten Metallplatten. Der Träger der festen Platte am Condensator C war, um dieselbe horizontal legen zu können, etwas über der Hälfte seiner Höhe durchschnitten und die beiden Theile so durch ein Charnier mit einander verbunden, daß man den obern Theil, der die Platte trägt, nach hinten herüberschlagen konnte; gestützt wurde er in dieser Lage durch ein gerade unterhalb des Charniers befestigtes Holzstück in Form eines Viertelcylinders, dessen eine ebene Begränzungsfläche nach oben gerichtet, dessen andere am Ständer angeleimt war. In dieser Lage wurde die Platte durch die Stellschraube des Condensators horizontal gestellt. Neben dem Condensator war ein schweres eisernes Filtrirgestell F aufgestellt und durch aufgesetzte Gewichte recht stabil gemacht. Ueber den gabelförmigen Arm desselben hatte ich ein Kupferstäb-

chen gelegt und bei l und m durch Schnüre befestigt. Dieses trug auf seiner mit einer Kerbe versehenen Mitte einen leicht drehbaren Haken n , welcher dazu diente, um die obere Condensatorplatte eine quadratische, unten gefirniste dünne Spiegelglasplatte, die an ihren vier Ecken durch Seidenschnüre getragen wurde, wenn dieselbe in die Höhe gezogen war, zu halten. Die vier Schnüre wurden nämlich durch einen aus Draht zusammengedrehten vierfachen Haken gefast, welcher an einer an lm befestigten Schnur hing; unter diesen griff der Haken. Die Schnur war so lang, daß die die Platte tragenden Schnüre, wenn dieselbe auf der Metallplatte lag, gerade gespannt waren, ohne die Glasplatte zu tragen. Befestigt waren die Schnüre an den Ecken der Glasplatte mit Hülfe von Schellack; so daß sie mit der Glasplatte gar nicht in Berührung kamen; zur größern Vorsicht waren sie dann noch an ihrem unteren Theil mit Schellack überzogen und dadurch so steif geworden, daß derselbe auch bei geringerer Anspannung der Schnüre sich nicht auf die Glasplatte legte. Auf diese Weise hoffte ich jede Reibung an den Aufhängpunkten zu vermeiden oder wenn solche dennoch eintrat, die reibenden Körper vom Glase noch vollständiger zu isoliren, als es Kohlrausch¹⁾ durch die mit Hausenblase aufgeklebten Glasstreifchen zu erreichen möglich war. Die Schellackhügel an den vier Ecken boten zugleich Gelegenheit zur Befestigung der Vorrichtung, die zur Sicherung der Lage der Glasplatte und somit der Vergleichbarkeit der Angabe des Condensators nothwendig war. Oberhalb der Enden der Seidenfäden waren nämlich an drei Ecken Drähte eingeschmolzen, so daß sie weder mit dem Faden, noch mit dem Glas in Berührung waren. Dieselben waren aus einem in der Mitte umgebogenen Drahtstücke von doppelter Länge so zusammengedreht, daß an ihrem Ende sich eine leicht zu vergrößernde oder verkleinernde Schlinge befand, mit der sie starke als Gleitlineale senkrecht aufgestellte Stricknadeln umfaßten. Die Stricknadeln waren in Vertiefungen von

1) Kohlrausch, Pogg. Ann. Bd. LXXIX, S. 190,

drei parallelepipedischen Holzsäulen, die auf den Tisch aufgelegt waren und deren oberes Ende etwas unter dem untern Rand der herabgelassenen Glasplatte blieb, mit Schellack eingekittet. So lange der Schellack noch weich war, liefs sich durch mehrmaliges Auf- und Abbewegen der Glasplatte, während die Schlingen die Nadeln umfassten, die Stellung derselben so corrigiren, dafs die Auf- und Niederbewegung der Platte später ohne Hindernifs erfolgen konnte. Da sie nun aber isolirt waren, so waren sie zur Vorsorge, um eine mögliche Ansammlung von Electricität, die durch Reibung der Schlingen an den Nadeln vielleicht hätte entstehen können, zu verhüten, an ihrem obern Ende abgeleitet. Ich habe indessen, auch wenn sie nicht abgeleitet waren, nie eine Ladung bemerkt, die auf diese Quelle hätte schliessen lassen. Das Wasser wurde mittelst einer der Metallplatte an Gröfse gleichen Scheibe Filtrirpapier auf der Glasplatte¹⁾ ausgebreitet, und die Berührung und leitende Verbindung des Wassers mit der Metallplatte durch einen zangenartig gebogenen Draht *o* des zu untersuchenden Metalls, der durch einen Griff von Schellack isolirt war, hergestellt.

Obwohl nun Hr. Hankel²⁾ glaubt, dafs »die horizontale Lage der Condensatorplatten bei den Messungen der elektromotorischen Kräfte zwischen Flüssigkeiten und Metallen absolut gefordert wird,« so glückte es mir doch mit nicht allzu grofser Mühe einen Metall-Wasser-Condensator mit verticalen condensirenden Flächen herzustellen. Zu dem Ende wurde anstatt der einen Platte des Condensators *C* ein beiläufig achteckiges 9^{cm} hohes Glaskästchen *p*, dessen der Metallplatte zugewandte Seite aus einer mit

1) Statt der Glasplatte habe ich auch die Anwendung einer dünnen Kautschukhaut oder mit Schellackfirnis getränkten Papiers versucht, die auf ein leichtes Holarähmchen gespannt waren, jedoch ohne günstigen Erfolg. Ein Stück dünnes Guttapercha-Zeug versprach bessere Resultate und ich werde nicht unterlassen seine Anwendbarkeit genauer zu untersuchen.

2) Hankel, a. a. O. Bd. VII, S. 595.

Schellackfirnis überzogenen Glasplatte von 1^{mm},29 Dicke bestand, angewendet. Obwohl der Firnis die Glätte der Fläche beeinträchtigt, so konnte er nicht entbehrt werden, da ohne seine Anwendung die Platte, nachdem das Glaskästchen angeschoben gewesen war, stets Elektrizität zeigte, deren Grund ich in der Berührung des Glases mit dem Metalle suchen muß. An den cylindrischen Kopf, an den beim Metall-Metall-Condensator die bewegliche Condensatorplatte geschraubt wird, wurde die der Metallplatte abgewandte, aus Fensterglas bestehende Wand des Kästchens durch vier im Kreuz stehende federnde Blecharme, die es mit ihren hakenförmigen Enden umfaßten und auf einen mit Reibung auf diesen Kopf passenden Blechring gelöthet waren, angepresst. War die Metallplatte der Spiegelplatte parallel gestellt, so konnte sich bei jedem neuen Anschieben die Stellung beider Platten gegeneinander nicht ändern.

Nicht unerhebliche Schwierigkeit machte die Anfertigung und Dichtung des Kästchens. Dieselbe gelang nach vieler Mühe endlich so, daß zwischen den beiden Glasplatten senkrecht auf die Ebene derselben etwa 5^{mm} vom Rande Glasstreifchen aufgestellt wurden, so daß die Durchschnitte ihrer Ebenen mit denen der Glasplatten den Begrenzungslinien der Glasplatten parallel waren. Auf diese wurde eine Schicht Oelkitt gebracht und dieselbe durch weitere hinter die ersten und ihnen parallel aufgestellte Glasstreifchen, soweit es der geringe von Innen entgegenstehende Widerstand zuließ, zusammengedrückt, die so entstehende Rinne mit in Terpentinöl gelöstem Asphalt ausgegossen und der äußere Rand mit starkem Papier umklebt, so daß nur an einer Stelle eine genügend große Oeffnung zur Füllung, sowie zur Einsenkung des zu untersuchenden Drahtes blieb. Die zur Verbindung des Wassers mit der Metallplatte des Condensators dienenden Drähte waren dieselben, wie beim horizontalen Condensator.

Die Art der Messung ergibt sich hiernach von selbst. Die Glasplatte wurde angeschoben oder aufgelegt, durch den Draht die Berührung während etwa 1" hergestellt, an-

terbrochen, und die Glasplatte abgehoben, oder abgezogen, während das Näpfchen 2 oder 7 durch die Vorrichtung c mit 5 und durch dieses mit dem Elektrometer in Verbindung stand und demselben die vorhandene Ladung mittheilte.

§. 6.

So leicht es nun auch ist mit dem beschriebenen Apparate Ladungen zu bekommen, so schwer ist es mit ihm solche zu erhalten, von denen man sicher seyn kann, daß sie nicht in zufälligen Störungen ganz oder theilweise ihren Grund haben, daß sie vielmehr wirklich ein Maafs für die Elektricitätsmengen abgeben, deren Messung beabsichtigt wird. Die in Frage stehende Art der Messung ist nun zuerst und hauptsächlich von Kohlrausch angewendet, aufser ihm hat sich neuerdings Hr. Avenarius¹⁾ derselben bedient, jedoch nur unter Gebrauch eines Condensators. Kohlrausch ist nun aber in seinen Veröffentlichungen namentlich in Betreff der so wichtigen Vorsichtsmaafsregeln so karg gewesen, hat auch leider nur die gewonnenen Resultate, nicht die dieselben ergebenden Beobachtungsreihen mitgetheilt, daß es wohl gerechtfertigt erscheint, die auf die angegebene Weise angestellten Versuche ausführlicher zu besprechen, einestheils um die von Kohlrausch nöthig erachteten Vorsichtsmaafsregeln zu erklären, anderntheils um die bei derartigen Versuchen doppelt wünschenswerthe Möglichkeit zu geben, in vollem Umfang über die Zuverlässigkeit der Resultate zu entscheiden.

Was zunächst das Elektrometer betrifft, so fand ich für das noch ganz neue der Poppelsdorfer Academie, Stück 61 von Th. Schubart in Marburg, die Vermuthung Kohlrausch's²⁾, daß man die von ihm für das seine aufgestellten Tabellen leicht auf andere Instrumente würde übertragen können, bestätigt. Mittelst einer Interpolationsformel von der Form

$$x = ay + by^2$$

1) Avenarius, Pogg. Ann. Bd. CXXII und Lindig, Pogg. Ann. Bd. CXXIII.

2) Kohlrausch, Pogg. Ann. Bd. LXXIV.

konnte ich die von Kohlrausch gegebene Tabelle für das genannte Instrument brauchbar machen. Bei dem von Hrn. Avenarius benutzten Elektrometer gelang dies nicht; derselbe mußte in der nämlichen Weise wie Kohlrausch die erforderlichen Tabellen aufstellen.

Kohlrausch giebt deren bekanntlich drei; die erste dient nur zur Aufstellung der zweiten, welche die Elektrizitätsmengen, welche jedem Ausschlagswinkel zwischen 2° und 80° entsprechen, in Einheiten derjenigen, welche diesen Winkel $= 10^\circ$ macht, sofort ablesen läßt. Die dritte Tabelle enthält die Correctionswerthe, welche wegen der im Gehäuse meist circulirenden Luftströme nöthig sind; dieselbe kann in der von Kohlrausch gegebenen Form bei Gebrauch jedes andern Torsionselektrometers füglich benutzt werden, wie dies auch von Hrn. Avenarius geschehen ist.

Es handelte sich also für mich nur darum die Tabelle II aufzustellen, und dies geschah in folgender Weise. Dem Elektrometer wurden nach und nach verschieden große Ladungen mitgetheilt, die mittelst eines isolirten Hollundermarkkugelhens vom Conductor einer Elektrisirmaschine an den Zuleitungsdraht des Elektrometers übertragen wurden. Es wurde die durch diese Elektrizität bewirkte Stellung des Waagebalkens beobachtet und sodann an der obern Theilung die Torsion des Glasfadens bestimmt, die den Waagebalken genau auf 10° stellte. Ist dieselbe T , die sie hervorbringende Elektrizitätsmenge $= E$, so ist, da man im Elektrometer, wie in der Torsionswaage, wenn bei verschiedenen Beobachtungen die Stellung des Waagebalkens gegen das Streifchen dieselbe bleibt, sich die vorhandenen Elektrizitätsmengen immer in den nämlichen Punkten vereinigt denken darf, dann aber die Abstossung dem Quadrate dieser Elektrizitätsmenge einerseits, dem Torsionswinkel andererseits proportional ist

$$E^2 : 1 = T^\circ : 10^\circ$$

$$E = \sqrt{\frac{T}{10}}$$

Aus der beobachteten Torsion T wurde nun E berech-

net und sodann dasselbe aus den von Kohlrausch gegebenen Werthen für die zugehörigen abstoßenden Kräfte, die mit E_1 bezeichnet werden mögen, mittelst der Formel

$$E = 0,9568 E_1 + 0,0075 E_1^2$$

bestimmt. So ergab sich folgende Tabelle, bei der die zweite Decimale der beobachteten Werthe nicht direct am Elektrometer abgelesen werden konnte, sondern durch die mit Hülfe der Tabelle III von Kohlrausch vorgenommene Correction wegen der Luftströmungen im Gehäuse hervorgerufen ist, während der bei der Torsion beobachtete Werth der Luftströmungen zu derselben hinzugezählt wurde.

Ausschlags- winkel in Graden	Torsion T beobachtet	$E = \sqrt{\frac{T}{10}}$	$E = 0,9568 E_1$ $+ 0,0075 E_1^2$	Differenz
4,00	7,8	0,474	0,483	+ 0,009
11,99	12,4	1,114	1,129	+ 0,015
15,44	20,2	1,421	1,432	+ 0,011
16,96	25,7	1,603	1,576	- 0,027
17,40	27,8	1,667	1,618	- 0,049
18,37	29,2	1,709	1,718	+ 0,009
18,86	30,7	1,752	1,771	+ 0,019
19,35	33,3	1,825	1,820	- 0,005
24,35	52,6	2,293	2,334	+ 0,041
25,42	62,7	2,504	2,447	- 0,057
26,63	67,0	2,588	2,587	- 0,001
27,41	69,8	2,642	2,676	+ 0,034
30,30	93,2	3,053	3,030	- 0,023
30,40	93,1	3,051	3,038	- 0,013
31,18	101,3	3,183	3,131	- 0,052
31,71	107,0	3,270	3,201	- 0,071
33,43	115,6	3,400	3,416	+ 0,016
38,70	184,7	4,298	4,120	- 0,178
39,92	184,3	4,293	4,330	+ 0,037
42,07	230,6	4,802	4,674	- 0,128
43,48	234,6	4,844	4,907	+ 0,063
48,10	350,6	5,921	5,750	- 0,171
53,36	489,1	6,994	6,827	- 0,167
53,69	461,1	6,791	6,901	+ 0,110
55,01	507,9	7,127	7,205	+ 0,078
56,40	550,0	7,416	7,534	+ 0,118
57,49	597,2	7,728	7,809	+ 0,081
59,05	653,0	8,081	8,212	+ 0,131
64,60	986,5	9,932	9,898	- 0,034
65,28	998,7	9,995	10,115	+ 0,120
68,04	1175,2	10,840	11,123	+ 0,283
73,80	1899,8	13,783	14,473	+ 0,690
76,04	2872,3	16,948	16,253	+ 0,695

Die letzten drei verhältnißmäßig großen Differenzen haben ihren Grund darin, daß Kohlrausch ¹⁾ die Werthe seiner Tabelle I so aus den hierzu angestellten Beobachtungen interpolirt, als nähmen die durch die Torsionen des Glasfadens gemessenen abstossenden Kräfte nach einer geometrischen Reihe ab, eine Voraussetzung die zwischen 0° und 5°, 70° und 80° nur annäherungsweise zutrifft. Da aber außerdem die größte Differenz nur 4 Proc. des beobachteten Werthes beträgt, so erschien die Interpolation nach der angegebenen Formel wohl zulässig. Wegen der geringen sich ergebenden Verschiedenheiten erschien es auch nicht nöthig, statt der von Kohlrausch angewendeten Art der Interpolation nach der von Hrn. Avenarius vorgezogenen, die Tabelle II des ersteren umzurechnen, obgleich die Differenzen zwischen den Werthen derselben dann gleichmäßiger wachsen. Legt man aber obige Formel zu Grunde, so ergibt sich

$$E_{10} = 0,964,$$

es müssen also ihre beiden Coëfficienten noch mit 1,0373 multiplicirt werden, so daß sie schließlic übergeht in

$$E = 0,9922 E_1 + 0,0078 E_1^2.$$

Die mit Hülfe derselben berechnete Tabelle mitzutheilen, dürfte zu wenig Interesse haben. Die Werthe derselben blieben jedoch stets größer, wie die von Hrn. Avenarius angegebenen. Während diese von $E_5 = 0,545$ über $E_{10} = 1,00$ bis $E_{70} = 9,782$ gehen, erhielt ich $E_5 = 0,578$, $E_{10} = 1,00$ und $E_{70} = 12,324$.

Der Gebrauch des Elektrometers bietet dann bei Beachtung der von Kohlrausch gegebenen Vorsichtsmaafsregeln keine Schwierigkeiten. Da starke Ladungen nicht leicht vorkommen, so braucht man höchstens 2 Minuten zu warten, um sicher seyn zu können, daß das Instrument entladen ist. Vor zu hellem Lichte muß man es sehr hüten, schon das von nicht zu dick bewölktem Himmel reflectirte Licht habe ich vermöge der begleitenden Wärmestrahlen den Waagebalken durch verursachte Luftströmungen um 10°

1) Kohlrausch, Pogg. Ann. Bd. LXXII.

ablenken sehen. Fehler, die durch den Elektricitätsverlust durch Zerstreuung bei geladenem Elektrometer hervorgerufen wären, sind nicht zu befürchten. Denn so rasch verliert das Elektrometer die erhaltene Ladung nicht. Kohlrausch giebt an, daß das geladene und bei isolirtem Streifen sich selbst überlassene Elektrometer in der Stunde etwa 6 bis 8° von seiner Ladung durch Zerstreuung einbüßte, ich habe diesen Verlust noch geringer gefunden; das Elektrometer verlor bei mittlerer Ladung und vollständiger Isolation des Streifchens in der Stunde noch nicht 1°. War der Platindraht angehoben und mit dem Quecksilbernäpfchen 5 in leitender Verbindung, so nahm die Ladung, wenn das Schellacksäulchen 5 frisch durch die Flamme gezogen war, in der Minute durchschnittlich um $\frac{1}{2}$ °, war dies nicht der Fall um $\frac{3}{4}$ bis 1° ab. Da nun vor jeder Beobachtung fast momentan nach Ladung des Elektrometers das Streifchen isolirt und dann sofort beobachtet wurde, so konnten nach Ladung des Instrumentes keine Verluste durch Zerstreuung eintreten.

Ladungen über 70° sind womöglich zu vermeiden. Bei der angewendeten Methode hat dies der Beobachter meist in seiner Hand entweder durch Entfernung der Condensatorplatten von einander, oder durch Regulirung der eingeschalteten Elektricitätsquelle.

Sehr kleine Ladungen sind ebensowenig noch mit Sicherheit zu beobachten, werden auch sehr leicht durch die Luftströmungen ganz verdeckt. Die Prüfung, ob solche vorhanden sind, die jedesmal vor Gebrauch des Elektrometers geschehen muß, ist aber doch leicht, wenn man darauf achtet, ob der Waagebalken, wenn er auf 0 geführt wird, sich, auch wenn man unterdessen den Platindraht anhebt, dem Streifchen mit gleichmäßiger Geschwindigkeit nähert, oder ob diese durch Anheben des Drahtes beschleunigt wird. Ist dies der Fall, so ist Ladung vorhanden; denn das nun entladene Streifchen zieht den Waagebalken an. Bei Anwendung dieser Vorsicht ist, wie ich glaube, das Eintreten eines Fehlers durch eine unbemerkt gebliebene Ladung nicht

zu befürchten. Bleiben die Wärmeverhältnisse der Umgebung ziemlich dieselben, so werden sich auch die Luftströmungen im Innern des Gefäßes nicht ändern, es wird mithin der Umstand, daß dieselben nicht sofort nach der Beobachtung, sondern erst nach erfolgter Entladung vorgenommen werden können, ebensowenig einen Fehler veranlassen. Der Einfluß der elastischen Nachwirkung im Glasfaden darf auch vernachlässigt werden, da die größte der vorkommenden Torsionen, die nur kurze Zeit auf den Faden wirkt, 80° beträgt. Es wird somit der durch den Gebrauch des Elektrometers zu befürchtende Fehler nur in der Unsicherheit der Ablesung seinen Grund haben und höchstens $0^\circ,2$ oder in der für die elektromotorische Kraft gewählten Einheit zwischen 0,016 und 0,078 betragen.

§. 7.

Größer sind die Schwierigkeiten, die der Gebrauch des Condensators mit sich bringt und unter diesen sind es namentlich die Störungen, die im Zusammenhange mit dem Wetter zu stehen scheinen und die oft so groß werden, daß sie die Resultate der Beobachtungen, wenn man dieselben nicht von ihnen befreien kann, ganz unbrauchbar machen. Die Ursache dieser Störungen, der Parteilichkeit des Condensators, galt es vor allen Dingen aufzufinden, um sodann den Versuch zu machen, ihren Einfluß aufzuheben.

Es ist bereits angeführt, daß ich mich weder der Erklärungsweise Hankel's, noch der Kohlrausch's anschließen kann, die beide in der Luftelektricität den Grund der fraglichen Störungen sehen und vor allen Dingen versuchte, eine mit den von mir gemachten Beobachtungen besser stimmende Annahme an deren Stelle zu setzen.

Eine große Anzahl von Versuchen mit Platten; deren Oberflächen im gewöhnlichen Sinne rein waren und die durch öfteres Abreiben mit einem seidenen Tuche in diesem Zustande erhalten wurden, ließ den Einfluß der Parteilichkeit in nicht geringem Maasse hervortreten; doch waren im Allgemeinen die Unterschiede in den Angaben der beiden Platten, die bei größerer Ladung 1 bis 3° betrugen, den

beobachteten Werthen proportional. Hierbei zeigte aber die bewegliche Platte in den bei weitem meisten Fällen den kleineren Werth, während ein Unterschied je nach dem Vorzeichen der beobachteten Elektricität sich nicht im mindesten zeigte. Unter 283 Beobachtungen gab nämlich bei 226 (also 80 Proc.) die bewegliche Platte die kleinere, bei 25 (9 Proc.) gleiche, bei 32 (11 Proc.) grössere Ladung, als die feste Platte. Es ist mir übrigens wahrscheinlich, daß Kohlrausch dieselbe Beobachtung gemacht hat. Ich glaube das aus der angeführten Hypothese schliessen zu müssen, daß die meist negative Ladung der Außenfläche des Hauses an der ungleichen Angabe der Platten Schuld seyn könne, da der Condensator der Natur der Sache nach neben dem Elektrometer, dieß aber wohl immer vor einem Fenster aufgestellt werde. Diese Hypothese, von der Beobachtung, daß sich alle Condensatoren bald ein wenig zu Gunsten der einen, bald der andern Elektricitätsart aussprechen, entnommen, scheint darauf hinzudeuten, daß Kohlrausch vorwiegend an der dem Fenster zugekehrten Platte eine grössere Ladung bemerkte, aus der er auf jene Quelle schliessen konnte, und da ebenfalls der Natur der Sache nach die bewegliche Platte dem Beobachter zugekehrt seyn muß, so folgt daraus, daß die feste Platte meist den grösseren Werth lieferte.

Zu dieser ersten Beobachtung kam eine zweite merkwürdigere. In dem Zimmer, in dem ich arbeitete, stand zum augenblicklichen Gebrauche bereit eine Elektrisirmaschine. Es zeigte sich nun, daß die Wirksamkeit derselben stets abnahm, sobald die Parteilichkeit grösser wurde und umgekehrt, und da diese Schwächung bekanntlich ihren Grund in dem Wachsen des Feuchtigkeithaltes der Luft und Feuchtwerden der isolirenden Stützen hat, so lag es nahe den Grund der Parteilichkeit ebendasselbst zu suchen.

Beim Metall-Metall-Condensator muß alsdann die zwischen beiden Platten befindliche Luftschicht, die, sobald sie bis zu einem gewissen Grade trocken ist, die Platten vollständig von einander isolirt, zu einer theilweisen Ausglei-

chung Anlaß gehen, wenn sie mit dem Feuchtwerden mehr und mehr an Leitungsfähigkeit gewinnt. Dasselbe muß der Fall seyn, wenn man die Platten so nahe vor einander stellt, daß die an der Oberfläche beider condensirten Gasschichten zur Berührung kommen und so eine mehr oder weniger leitende Verbindung herstellen. Wird nun die eine Platte abgezogen und ist die umgebende Luft nicht ganz trocken, so wird, da beide Elektrizitätsmengen nun nicht mehr condensirt werden, von der ganzen Oberfläche der Platten aus Zerstreuung durch Ableitung in die feuchte Atmosphäre eintreten. Daß die isolirenden Schellacktheile durch Feuchtwerden ihrer Oberfläche mehr oder weniger leitend würden, wie die Glasfüße der Elektrisirmaschine, ist möglich, nach den Beobachtungen Kohlrausch's¹⁾ indessen nicht wahrscheinlich.

Diese beide Platten gleichmäßig betreffenden Verluste können indessen nicht den Grund zu der Verschiedenheit der an beiden Platten beobachteten Ladungen abgeben. Dieser liegt vielmehr darin, daß die bewegliche Platte während des von ihr zurückgelegten Weges nothwendig mit mehr unelektrischen Lufttheilchen in Berührung kommt, wie die feste. An ihr muß also ein beträchtlicherer Elektrizitätsverlust auftreten, als an jener, dessen Größe im Allgemeinen bei feuchterer Luft wachsen, bei trockenerer Luft abnehmen muß. Ob starker Wind, zumal, wenn er auf das Fenster trifft, an dem beobachtet wird, außer der Veränderung des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft, die er verursacht, einen Einfluß auf die Resultate haben kann, muß ich dahin gestellt seyn lassen, mit Sicherheit habe ich einen solchen nicht beobachten können. Daß indessen die innere Fläche der Platte die wichtigste Rolle bei dem ganzen Vorgange spielte, sey es nun, daß die andere durch eine schlecht leitende Oxydschicht geschützt wird, sey es, daß der Stoß der beim Abziehen der Platte nachfolgenden Luft wesentlichen Antheil an der eintretenden Entladung hat, ergab sich daraus, daß die Parteilichkeit zu Gunsten der einen Platte

1) Kohlrausch, Pogg. Ann. Bd. LXXII S. 371 ff.

aufgehoben war, als vor jedem Versuche die innern Flächen der beiden Platten erst mit Smirgelpapier geputzt, dann mit Leinen und Leder kräftig abgerieben wurden. Ebenso zeigte der Umstand, daß ein nicht zu geschwindes gleichmäßiges, namentlich nicht mit einer heftigen Bewegung beginnendes Abziehen die Parteilichkeit verminderte, den Einfluß des Stosses der Luft auf die bewegliche Platte.

Unter diesen Umständen kann es zweifelhaft seyn, ob man, wie es Kohlrausch that, die Mittel der Beobachtungen an beiden Platten oder nicht lieber den größern Werth, als den der Wahrheit am nächsten kommenden in Rechnung ziehen soll. Wäre der Unterschied in den Ladungen beider Platten den jedesmal beobachteten elektromotorischen Kräften, in der gewählten Einheit gemessen, genau proportional, so würde das Mittel den richtigsten Werth geben; denn da die GröÙe des Verlustes durch Zerstreung den jedesmaligen Elektrizitätsmengen proportional ist, so würde das gesuchte Verhältniß beider, durch die beide Platten gleichmäßig betreffenden Einflüsse nicht geändert werden können. Dasselbe wird aber unter den gemachten Voraussetzungen auch stattfinden, wenn man das Mittel aus den an beiden Platten gefundenen Werthen nimmt.

Sind nämlich A und B die wahren Werthe zweier verschiedener Beobachtungen an derselben Platte, a und b die beiden in der angegebenen Weise berechneten Mittel, so wird in Folge der beiden Platten gleichmäßig betreffenden Einflüsse die eine nur noch die Ladung $+Ax$, die andere die $-Ax$ haben, wo x einen ächten Bruch bedeutet. Die Ladung der beweglichen Platte nach dem Abziehen wird dann nur noch $-Axy$ seyn, wo y auch ein ächter Bruch ist. Das aus beiden Beobachtungen genommene Mittel ist demnach

$$a = \frac{1}{2}(Ax + Axy) = \frac{1}{2}Ax(1 + y).$$

In derselben Weise ergibt sich

$$b = \frac{1}{2}(Bv + Bvz) = \frac{1}{2}Bv(1 + z),$$

wo v und z ebenfalls ächte Brüche sind. Hat sich nun, was in allen Fällen, die brauchbare Resultate geben sollen,

stattfinden muß, der Feuchtigkeitszustand der Luft während einer Beobachtung nicht merklich geändert, so ist

$$x = v; y = z$$

also

$$b = \frac{1}{2} Bx(1 + y)$$

und

$$a : b = A : B.$$

Da auf diese Weise sich ergibt, daß das Verhältniß der Mittel in der That dem der wahren Werthe gleich ist, so wird auch in Bezug auf die Störungen, die die Beobachtungen an einer Platte allein betreffen, das Mittel aus den Ladungen beider Platten den der Wahrheit nächsten Werth geben. Diese können ihren Grund haben in verschieden geschwindem Abziehen der beweglichen Platte, rascher oder weniger rasch folgender Isolirung des Waagebalkens im Elektrometer, besserer oder weniger guten Isolirung durch die Schellacktheilchen, Aenderungen der Luftströmungen in der Nähe des Condensators etc. Doch werden sie wohl nur in sehr seltenen Fällen an beiden Platten gleich groß und gleich gerichtet seyn, also im Allgemeinen durch Beobachtungen an beiden Platten eliminirt oder doch verringert werden. In der That stimmten die berechneten Werthe viel schlechter untereinander und zum Gesetz der Spannungsreihe, als ich versuchsweise statt des Mittels den jedesmaligen höchsten beobachteten Werth in Rechnung brachte.

Es könnte auffallen, daß Hr. Avenarius die abgehandelten Schwierigkeiten beim Gebrauche des Condensators nicht bemerkt zu haben scheint. Da er aber nur an einer Platte beobachtete, so konnte er sie gar nicht bemerken, und da er im Stande war, die erhaltenen Zahlen auf andere Weise zu controliren, so brauchte er sich nicht mit den Doppelbeobachtungen aufzuhalten.

Bei dem Metall-Glas-Wasser-Condensator konnte natürlich von der Beobachtung der Parteilichkeit nicht die Rede seyn, wohl aber traten auch bei ihm Erscheinungen auf, die sich durch den Einfluß der Luftfeuchtigkeit vollkommen erklären ließen. So zeigte die Metallplatte, wenn sie einige

Zeit vor dem Wasserkästchen isolirt gestanden hatte, stets eine meist negative Ladung. Dieselbe ist ganz im Einklang mit der gemachten Hypothese. Die Metallplatte nämlich ist durch die an ihr verdichtete Gasschicht meist negativ erregt, während die letztere dasselbe Quantum positiver Elektricität erhält. Steht die Platte frei, so sind beide Elektricitäten condensirt, wird die mit Schellack überzogene Innenseite des Glaskästchens angeschoben, so verbreitet sich die positive Elektricität der Gasschicht, wenn diese mit der des Schellacks zur Berührung kommt, auf einen größern Raum und die Platte erscheint, wenn sie nun abgezogen und untersucht wird, mit negativer Elektricität geladen. Ist nun aber auch bei längerem Stehen der Elektricitätsverlust durch die andauernde Erregung des Metalls durch die Feuchtigkeit der Gasatmosphäre ersetzt, so muß doch beim Auseinanderziehen negative Elektricität nach außen wirksam werden, da durch den Einfluß der nun auch positiv geladenen Gasatmosphäre des Schellacks eine größere Elektricitätsmenge als vorhin auf der Platte condensirt war. Hätte ich nun die Vorschrift Kohlrausch's befolgen wollen, erst dann zu beobachten, wenn der Condensator, nachdem er $\frac{1}{4}$ Stunde zusammengeschoben gestanden, keine Ladung zeigte, so würde ich bei anhaltend feuchtem Wetter zu gar keiner Beobachtung gekommen seyn. Doch erschien es als einfaches Mittel die Platte und die gefirnifste Oberfläche des Glases so viel wie möglich ihrer Gasschicht oder wenigstens des zu großen Feuchtigkeitsgehalts derselben zu berauben. Abreiben der Platte mit Aether und Alkohol verminderte bereits die in Frage stehende Ladung sehr, doch konnte dies Mittel nicht zum Trocknen der Oberfläche des Schellacks dienen. Ich suchte deshalb dies vollständiger durch Erwärmen zu erreichen. Dabei erschien es jedoch nicht ausreichend, den Schellack durch eine Gasflamme zu ziehn, wie ich glaube wegen des bei dem Verbrennungsproceß sich immer bildenden Wassers, indessen gelang es besser, als er unter Umständen erhitzt wurde, die ein Wiederanziehen von Feuchtigkeit nicht zuließen. Zu dem Ende wurde über

einer Kochflamme ein großes quadratisches Stück Eisenblech stets erhitzt gehalten und auf diesem ein ebenso gestaltetes, aber kleineres, das mit einem hölzernen Handgriff versehen war, ebenfalls erhitzt und in diesem Zustande der Oberfläche des Glaskästchens parallel aufgestellt. Ein mehrmaliges Erwärmen reichte meist hin, um den Condensator auch unter Beobachtung der angeführten Vorsichtsmaafsregel zur Beobachtung tauglich zu machen. Je feuchter freilich die Luft war, desto öfter mußte erwärmt werden, und die Versuche wurden dadurch sehr in die Länge gezogen; doch sind auf diese mühsame Art die weiter unten zu besprechenden Werthe der elektrischen Differenzen zwischen Wasser und Metallen mit nicht ganz reinen Oberflächen bestimmt.

Es ist aber keineswegs nöthig, stets so lange zu warten, ehe man die Versuche zu beginnen wagt. Vielmehr genügt es, den Condensator so lange Zeit vorher zusammengeschoben stehn zu lassen, als er bei jeder Beobachtung geschlossen stehn muß, und zuzusehen, ob er alsdann Ladung zeigt. Ist dieß nicht der Fall, so darf man mit der Untersuchung beginnen. Dieß ist um so unbedenklicher, je reiner die Oberfläche der Metallplatte ist. Bei den folgenden Bestimmungen der elektrischen Differenzen zwischen Wasser und Metallen mit ganz reinen Oberflächen begnügte ich mich daher, da der Condensator, um die Messung auszuführen, etwa 7" geschlossen stehn mußte, ihn vorher 21" lang in diesem Zustande stehn zu lassen, und erst, wenn er alsdann keine Ladung zeigte, zu beobachten. Die Resultate der Bestimmung der elektromotorischen Kräfte zwischen Metallen und Wasser (s. unten §. 8 und 9) werden den Beweis für die Zulässigkeit des Verfahrens geben und damit zugleich eine wichtige Stütze für die demselben zu Grunde liegende Hypothese.

Es kann nun auffallend erscheinen, daß ein Forscher, wie Kohlrausch, nicht auf diese Ursache der Parteilichkeit des Condensators gekommen ist, die doch so nahe zu liegen scheint. Es erklärt sich dieß jedoch aus der Art, wie er auf den Einfluß des Wetters aufmerksam geworden war.

Er bemerkte gelegentlich seiner Untersuchung der »elektromotorischen Spannung der Pole der geöffneten Volta'schen Kette,«¹⁾ die er jedoch an einem Condensator, dessen bewegliche Platte nur untersucht werden konnte, anstellte, »dafs, wenn die Differenzen zwischen den Polen derselben Kette wuchsen oder abnahmen, jedesmal die Elektricität des negativen Poles so viel gewachsen war, als die des positiven abgenommen, wogegen das Mittel der Spannungen eine ruhig fortlaufende Linie bildete«. Schönes, also trocknes Wetter liefs dabei den positiven, regnerisches, also feuchtes, den negativen Pol überwiegen.

Diese Beobachtung erklärt sich jedoch leicht aus der gemachten Hypothese. Von den zu beobachtenden Elektricitätsmengen hatte sich durch die nicht völlig isolirende Luftschicht zwischen den beiden Condensatorplatten ein Theil ausgeglichen, bei feuchtem Wetter mehr, bei trockenem weniger, als die bewegliche Platte abgehoben wurde. Hierbei wurde die Ladung derselben noch durch Zerstreuung in die Luft geschwächt; es kann nur, wenn die Luft nicht sehr trocken ist, ein Bruchtheil der Ladung beobachtet werden und ändert sich der Feuchtigkeitsgehalt der Luft, so mufs sich die Gröfse dieses Bruchtheils ändern. Geschieht dies während einer Beobachtungsreihe, so mufs, wenn die Luft trockner wird, der zuerst beobachtete Pol einen zu kleinen Werth, wenn sie feuchter wird, einen zu grofsen im Vergleich zu dem andern zeigen. Der wahre Werth der elektromotorischen Kraft an beiden Polen, den man bei gleichzeitiger Beobachtung beider finden würde, würde in der Mitte zwischen den gefundenen Werthen liegen, ganz, wie es Kohlrausch's Beobachtung ergibt. Die Folgerung jedoch, die er daraus zieht, »dafs die wahre Spannung an den Polen der geöffneten Kette das Mittel ist zwischen den beiden durch den Condensator gemessenen Spannungen der Pole,« würde also in aller Strenge nicht bestehen, wohl aber die wichtigere, »dafs die Spannung an beiden Polen der geöffneten Kette gleich grofs ist.« Denn nur unter dieser Voraussetzung können die Mittelwerthe beider Beob-

1) Kohlrausch, Pogg. Ann. LXXV, S. 97.

achtungen auf einer stetig verlaufenden Linie liegen, über die bald der Werth für die elektromotorische Kraft des einen, bald der für die nämliche des andern Poles hinausgeht. Dafs bei trockenem Wetter der positive, bei feuchtem der negative Pol überwog, würde sich hiernach freilich nicht erklären, sondern auf ein zufälliges Zusammentreffen zu schieben seyn, was indessen nicht unmöglich ist, da Kohlrausch diese Versuche, wie aus der Besprechung derselben hervorgeht, nur während eines kurzen Zeitraumes anstellte.

Dafs die gemachte Annahme die Tragweite der Vorsichtsmaafsregeln Kohlrausch's nicht beschränkt, ist unmittelbar klar. Während er kleine Fehler durch Beobachtung an beiden Platten eliminirt, beobachtet er gar nicht, wenn gröfsere Störungen zu befürchten sind.

§. 8.

Die genaue Untersuchung der Parteilichkeit beim Metall-Metall-Condensator hatte nicht nur den Zweck die zu befürchtende Fehlergränze beim Metall-Wasser-Condensator genauer kennen zu lehren, sie mußte auch um ihrer selbst willen unternommen werden, weil die angewendete Methode zur Bestimmung der elektrischen Differenzen zwischen Wasser und Metallen die Kenntnifs derjenigen der Metalle untereinander voraussetzt. Wären nämlich in der im §. 5 auseinandergesetzten Weise an einem der beiden Metall-Wasser-Condensatoren unter Einziehen von drei verschiedenen Platten M, M', M'' nach und nach gemessen für

$$M / M' + M' / HO \dots a; \quad M / M'' + M'' / HO \dots b$$

$$M' / M + M / HO \dots c; \quad M' / M'' + M'' / HO \dots d$$

$$M'' / M + M / HO \dots e; \quad M'' / M' + M' / HO \dots f$$

so sind dadurch, vorausgesetzt, dafs je zwei in derselben Horizontalreihe stehenden Werthe, ohne dafs die Metallplatte abgenommen war, somit bei ungeänderter Verstärkungszahl des Condensators erhalten wurden, die Gleichungen gegeben

$$M / M' + M' / HO : M / M'' + M'' / HO = a : b$$

$$M' / M + M / HO : M' / M'' + M'' / HO = c : d$$

$$M'' / M + M / HO : M'' / M' + M' / HO = e : f$$

aus denen sich dann berechnet

$$M'' / HO = \frac{\left(\frac{c}{f} + \frac{c}{d}\right) M'' / M' + \left(\frac{a}{b} \cdot \frac{c}{f} + 1\right) M / M'' - \left(\frac{c}{f} + 1\right) M / M}{\frac{c}{d} + \frac{a}{b} \cdot \frac{c}{f}}$$

$$M' / HO = \frac{a}{b} M / M'' + \frac{a}{b} M'' / HO - M / M'$$

$$M / HO = \frac{c}{d} M' / M'' + \frac{c}{d} M'' / HO + M / M'.$$

Es braucht wohl kaum besonders bemerkt zu werden, daß obige Formel sich je nach den zu beobachtenden Werthen einfacher gestalten läßt. Zu der angeführten muß man zurückgehen in dem ungünstigsten Falle, daß keine der elektrischen Differenzen zwischen Metallen und Wasser für sich allein einen beobachtbaren Werth giebt. Sie wird als Beispiel genügen; zu zeigen, wie sich die Rechnung gestaltet.

Wie man sieht, ist die Bestimmung der Werthe M'' / HO , M' / HO und M / HO nur möglich, wenn M / M' , M / M'' und M' / M'' bekannt sind. Dadurch ist dann zugleich Gelegenheit gegeben durch Vergleichung der drei gefundenen elektrischen Differenzen der angewendeten Metalle untereinander mit den von Kohlrausch für sie gefundenen Zahlen sich zu versichern, daß die Oberflächen derselben wirklich chemisch und mechanisch ganz rein waren.

Wie bereits erwähnt wurde, suchte ich zuerst über die Brauchbarkeit beider Condensatoren, von denen der eine mit Benutzung von Filtrirpapier, der andere ohne solches construirt war, zu entscheiden. Hierzu war es nicht nöthig daß die Oberflächen der angewendeten Metalle durchaus rein waren, es genügte sie rein im gewöhnlichen Sinne durch kräftiges Abreiben mit einem seidenen Tuche zu halten. Ich begnügte mich bei diesen vorbereitenden Versuchen mit solchen nicht ganz reinen Platten, da sie in unverhältnißmäßig viel kürzerer Zeit, namentlich ohne Herausnehmen aus dem Condensator, herzustellen und leichter in dem geforderten Zustand zu erhalten waren. Die angewendeten Metalle waren Zink, Kupfer, Silber, Gold, die Zink- und Kupferplatte

bestanden aus dem käuflichen Metall, welche mit chemisch reiner Oberfläche auf galvanischem Wege versehen waren und deren Ueberzug im Laufe der Versuche erneuert wurde. Silber- und Goldplatte bestanden aus Messingplatten, die auf dieselbe Weise mit einem Silber- und einem Goldüberzuge versehen waren. Die angewendeten Drähte waren ebenso mit Ueberzügen des zu untersuchenden Metalls versehen.

Die elektrischen Differenzen zwischen den Metallen wurden ganz in der Art gemessen, wie dies Kohlrausch that. In den folgenden Tabellen, deren erste die vor allen Dingen zu constatirende elektrische Gleichheit der beiden Kupfer- und Zinkplatten nachzuweisen sucht, sind die an beiden Condensatoren gefundenen Werthe, indem die Elektrizitätsmenge an den Polen des Elementes mit D bezeichnet ist, nebeneinander gestellt. Die erste Spalte enthält die laufende Nummer des Versuchs, die zweite die Bezeichnung der Platte, an der die in den folgenden Spalten beobachteten, am Eingange der Tabelle bezeichneten Werthe gemessen sind, die sich nebst dem aus beiden berechneten Mittel in diesen finden. Dabei enthält Spalte 5 und 9 die am Condensator direct beobachteten, Spalte 6 und 10 die aus $D + M / M'$ und $D - M / M'$ berechneten Zahlenwerthe für M / M' . In Spalte 11 befindet sich der für $Zn / Cu = 100$ sich ergebende Werth M / M' , der ganz nach Kohlrausch's Vorgange berechnet ist. Die Werthe für die verschiedenen Platten wurden so erhalten, daß zuerst an der einen Platte des einen, dann an beiden Platten des andern, endlich an der zweiten Platte des ersten beobachtet wurde.

1. Zink / Kupfer = Zink / Kupfer.

	Condensator C'				Condensator C				Zn / Cu für Zn / Cu=100	
	D + Zn / Cu	D — Zn / Cu	Zn / Cu		D + Zn / Cu	D — Zn / Cu	Zn / Cu			
			beob.	ber.			beob.	ber.		
1.	Feste Platte Bewegl. Platte Mittel	11,173 10,196 10,684	3,552 3,592 3,572	3,825 — —	3,810 — —	9,518 9,895 9,706	2,972 3,067 3,019	3,273 — —	3,276 — —	94,9
2.	Feste Platte Bewegl. Platte Mittel	13,949 14,037 13,993	4,536 4,307 4,421	4,512 — —	4,706 — —	10,240 11,644 10,942	3,757 3,424 3,590	3,307 — —	3,242 — —	102,8
3.	Feste Platte Bewegl. Platte Mittel	11,560 10,790 11,175	3,523 3,542 3,532	3,428 3,201 —	4,018 3,624 —	8,200 7,571 7,885	2,590 2,637 2,613	3,201 2,781 —	2,805 2,467 —	103,5
4.	Feste Platte Bewegl. Platte Mittel	15,317 14,407 14,862	4,802 4,644 4,728	4,372 3,956 —	5,257 4,881 —	9,210 8,005 8,608	2,678 2,736 2,707	2,597 2,201 —	3,266 2,634 —	99,3
5.	Feste Platte Bewegl. Platte Mittel	11,999 11,610 11,805	3,814 3,754 3,784	3,614 3,407 —	4,092 3,928 —	7,776 7,191 7,483	2,433 2,371 2,402	2,240 2,136 —	2,671 2,410 —	100,1
Mittel = 100,1										

Bei Betrachtung dieser Zahlen fällt es auf, daß bei dem Versuche 4 die Controlwerthe nicht recht zueinander stimmen. Diefs hat aber seinen Grund darin, daß die Platten des Condensators C'

sehr nahe zusammen standen, so daß der am Elektrometer beobachtete Winkel über 70° betrug. Obwohl nun hier zu den gewöhnlichen Fehlerquellen noch die Unzuverlässigkeit des Elektrometers an dieser Stelle hinzukommt, so weicht das Resultat keineswegs sehr vom Mittelwerthe ab.

2. Kupfer / Silber.

	Condensator C'				Condensator C				Cu / Ag für Zn / Cu=100	
	D + Cu / Ag	D — Cu / Ag	Cu / Ag		D + Zn / Cu	D — Zn / Cu	Zn / Cu			
			beob.	ber.			beob.	ber.		
1.	Feste Platte	9,905	6,102	1,741	1,901	7,191	2,129	2,408	2,531	43,2
	Bewegl. Platte	9,413	5,801	1,640	1,806	6,686	1,899	2,264	2,398	
	Mittel	9,659	5,951	—	—	6,988	2,014	—	—	
2.	Feste Platte	9,772	5,790	1,703	1,991	7,496	1,924	2,261	2,786	42,4
	Bewegl. Platte	9,198	5,609	1,601	1,794	7,314	1,924	2,124	2,695	
	Mittel	9,485	5,700	—	—	7,405	1,924	—	—	
3.	Feste Platte	9,963	6,040	1,606	1,961	7,307	2,239	2,464	2,534	43,7
	Bewegl. Platte	9,158	5,764	1,545	1,697	7,072	2,047	2,444	2,512	
	Mittel	9,560	5,902	—	—	7,189	2,143	—	—	
4.	Feste Platte	9,687	5,993	1,540	1,847	7,380	2,170	2,322	2,580	43,7
	Bewegl. Platte	9,360	5,562	1,777	1,899	6,770	1,798	2,429	2,486	
	Mittel	9,523	5,777	—	—	7,050	1,984	—	—	
Cu / Ag im Mittel = 43,2										

3. Zink / Silber.

	Condensator C'				Condensator C				Zn / Ag für Zn/Cu=100	
	D + Zn / Ag	D — Zn / Ag	Zn / Ag		D + Zn / Cu	D — Zn / Cu	Zn / Cu			
			beob.	ber.			beob.	ber.		
1.	Feste Platte	14,607	1,977	5,978	6,315	7,422	2,442	2,220	2,490	148,1
	Bewegl. Platte	12,877	1,956	5,978	5,460	6,678	2,189	2,269	2,244	
	Mittel	13,742	1,966	—	—	7,050	2,315	—	—	
2.	Feste Platte	15,275	2,006	6,214	6,634	7,072	2,238	2,384	2,417	145,3
	Bewegl. Platte	13,956	1,876	5,873	6,040	6,203	1,876	2,068	2,164	
	Mittel	14,615	1,941	—	—	6,637	2,057	—	—	
3.	Feste Platte	12,429	1,572	5,214	5,428	6,149	1,809	2,079	2,170	142,1
	Bewegl. Platte	11,579	1,504	4,973	5,037	5,464	1,622	2,016	1,921	
	Mittel	12,004	1,538	—	—	5,806	1,715	—	—	
4.	Feste Platte	13,816	1,600	5,590	6,108	7,295	2,200	2,361	2,547	146,4
	Bewegl. Platte	12,654	1,540	5,240	5,557	7,271	2,174	2,201	2,548	
	Mittel	13,235	1,570	—	—	7,283	2,187	—	—	
Zn / Ag im Mittel = 145,5										

Nimmt man aus $\text{Zn} / \text{Ag} = 145,5$

und $\text{Zn} / \text{Cu} + \text{Cu} / \text{Ag} = 143,2$

das Mittel, so ergibt sich

$\text{Zn} / \text{Ag} = 144,3$; $\text{Cu} / \text{Ag} = 44,3$.

Hierbei muß es auffallend erscheinen, daß diese Werthe für die elektrische Differenz von Metallen, deren Oberfläche längere Zeit der Luft ausgesetzt gewesen war, größer ausfällt, wie die zwischen Metallen mit ganz blanken Oberflächen, während Kohlrausch sie kleiner fand, um so mehr als eben dasselbe sich auch bei den Beobachtungen an der Goldplatte ergab. Ich theile diese Beobachtungen nicht mit, da ich bei diesen Versuchen die elektromotorische Kraft Au / HO nicht bestimmt habe.

Es erklärt sich dies indessen vielleicht daraus, daß bei dem noch vor kurzem sehr beschränkten Raume des Poppelsdorfer physikalischen Laboratoriums es nicht hatte verhütet werden können, daß mehrmals Dämpfe von Salpetersäure in das Zimmer, in dem die Condensatoren standen, eingedrungen waren, so daß möglicherweise die Oberfläche der Platten, namentlich des Zinks, mit dem salpetersauren Salz überzogen war, wo Kohlrausch eine Oxydschicht hatte.

Es konnte nun zur Ermittlung der elektrischen Differenzen zwischen Wasser und den untersuchten Metallen fortgeschritten werden. Da sich die Werthe Zn / HO , Cu / HO und Ag / HO direct beobachten ließen, so konnte die Berechnung mit zu Grundelegung folgender sich aus den Beobachtungen ergebender Proportionen

$$\text{Cu} / \text{HO} : \text{Cu} / \text{Zn} + \text{Zn} / \text{HO} = a : b$$

$$\text{Zn} / \text{HO} : \text{Zn} / \text{Ag} + \text{Ag} / \text{HO} = d : f$$

$$\text{Ag} / \text{HO} : \text{Ag} / \text{Zn} + \text{Zn} / \text{HO} = g : h$$

$$\text{Ag} / \text{HO} : \text{Ag} / \text{Cu} + \text{Cu} / \text{HO} = g : l$$

nach folgenden Formeln geschehen

$$\text{Zn} / \text{HO} = \frac{\frac{d}{f} \left(1 - \frac{g}{h}\right)}{1 - \frac{d}{f} \cdot \frac{g}{h}} \cdot \text{Zn} / \text{Ag}$$

$$\text{Cu} / \text{HO} = \frac{a}{b} (\text{Cu} / \text{Zn} + \text{Zn} / \text{HO})$$

$$\text{Ag} / \text{HO} = \frac{g}{h} (\text{Ag} / \text{Zn} + \text{Zn} / \text{HO})$$

wozu dann noch als Controle der zweite Ausdruck für den letzten Werth kam

$$\text{Ag} / \text{HO} = \frac{g}{i} (\text{Ag} / \text{Cu} + \text{Cu} / \text{HO}).$$

Aus den Beobachtungen an beiden Condensatoren, die sogleich im Einzelnen angeführt werden sollen, wurden nun die zur Berechnung nöthigen Verhältnisse aus den verschiedenen Zahlen für das nämliche derselben das Mittel genommen und mit Hülfe dieser Mittel die gesuchten Werthe berechnet.

Am horizontalen Condensator ergab sich im Mittel

$$\frac{a}{b} = 0,203; \quad \frac{g}{h} = 0,179$$

$$\frac{d}{f} = -1,605; \quad \frac{g}{i} = 0,589,$$

jede Zahl als Mittel aus vier oder fünf den Beobachtungen direct entnommenen Zahlen, die ebenfalls sogleich im Einzelnen folgen werden. Setzt man die Zahlenwerthe in obige Formeln ein, so ergibt sich

$$\text{Zn} / \text{HO} = -147,7$$

$$\text{Cu} / \text{HO} = -51,0$$

$$\text{Ag} / \text{HO} = -52,3$$

$$\text{Ag} / \text{HO} = -56,1$$

$$\text{Ag} / \text{HO} \text{ im Mittel} = -54,2.$$

Indem man nun mittelst dieser Werthe rückwärts die am Condensator beobachteten Zahlen berechnet, kann man ein sehr klares Bild davon erhalten, in wie weit die ersteren im Stande sind, die Beobachtungen wieder zu geben, welches Zutrauen ihnen mithin zu schenken ist. Dividirt man nämlich die für die direct beobachteten Wasserwerthe oder die Summe eines Metall- und eines Wasserwerthes gefundenen auf $\text{Zn} / \text{Cu} = 1$ reducirten Zahlen der Reihe nach in die für dieselben Gröfsen am Elektrometer abgelesenen Zahlenangaben, so erhält man eine Zahl, die der *Reductions-*

factor heißen mag und die der jedesmaligen Verstärkungszahl des Condensators proportional ist. Das aus den Reductionsfactoren einer Beobachtungsreihe, bei welcher die Verstärkungszahl als constant angenommen werden darf, genommene Mittel multiplicirt mit den auf $\text{Zn} / \text{Cu} = 1$ reducirten Werthen für Metall / Wasser oder Metall / Metall + Metall / Wasser muß dann die am Elektrometer abgelesenen Zahlen wieder zum Vorschein bringen. So sind z. B. bei der unten folgenden zweiten Versuchsreihe zur Ermittlung von Zn / HO und $\text{Zn} / \text{Ag} + \text{Ag} / \text{HO}$ als berechnet angegebenen Werthe, wie folgt, berechnet. Es war abgelesen für

Zn / HO	$\text{Zn} / \text{Ag} + \text{Ag} / \text{HO}$
1,400	0,825

also, da nach den obigen und den in den früheren Tabellen mitgetheilten Zahlen

$$\text{Zn} / \text{HO} = 14,77, \quad \text{Zn} / \text{Ag} + \text{Ag} / \text{HO} = 0,901$$

$$\frac{1,400}{1,477} = 0,948$$

$$\frac{0,825}{0,901} = 0,916$$

Reductionsfactor im Mittel 0,932

also der berechnete Werth für

$$\text{Zn} / \text{HO} \dots 0,932 \cdot 1,477 = 1,377$$

$$\text{Zn} / \text{Ag} + \text{Ag} / \text{HO} \dots 0,932 \cdot 0,901 = 0,840$$

In der folgenden Tabelle beziehen sich nun die laufenden Nummern der ersten Spalte wieder auf die zur Ermittlung derselben Werthe angestellten verschiedenen Versuchsreihen; die zweite Spalte bezeichnet diesen Werth *E*, für den die dritte die am Elektrometer beobachtete, die vierte den nämlichen in der angegebenen Weise berechneten Werthe enthält. Spalte 5 enthält die Unterschiede der Zahlen der Spalten 3 und 4, Spalte 6 die zugehörigen Reductionsfactoren, Spalte 7 das Mittel aus denselben, endlich Spalte 8, beziehungsweise 9, die Quotienten der Beobachtungen am Elektrometer, als deren Mittel die oben angegebenen Werthe $\frac{a}{b}$, $\frac{d}{f}$, $\frac{g}{h}$, $\frac{g}{i}$ berechnet sind.

Tabelle I. Beobachtungen an der Kupferplatte.

No.	Bezeichnung	E beob.	E ber.	D	Reductions- factor r	r Mittel	$\frac{a}{b}$
1.	$\text{Cu}/\text{HO} \dots \dots \dots \frac{a}{\text{Cu}/\text{Zn} + \text{Zn}/\text{HO} \dots \dots \frac{b}{\dots}}$	0,517 2,726	0,539 2,618	+ 0,021 - 0,108	1,014 1,100	1,057	0,189
2.	Cu/HO $\text{Cu}/\text{Zn} + \text{Zn}/\text{HO}$	0,607 2,947	0,607 2,947	0 0	1,190 1,190	1,190	0,206
3.	Cu/HO $\text{Cu}/\text{Zn} + \text{Zn}/\text{HO}$	0,595 2,795	0,585 2,841	- 0,010 + 0,046	1,167 1,128	1,147	0,213
4.	Cu/HO $\text{Cu}/\text{Zn} + \text{Zn}/\text{HO}$	0,652 3,251	0,655 3,232	+ 0,003 - 0,019	1,298 1,312	1,305	0,204

Tabelle II. Beobachtungen an der Zinkplatte.

No.	Bezeichnung	E beob.	E ber.	D	Reductions- factor r	r Mittel	$\frac{d}{f}$
1.	$\text{Zn}/\text{HO} \dots \dots \dots \frac{d}{\text{Zn}/\text{Ag} + \text{Ag}/\text{HO} \dots \dots \frac{f}{\dots}}$	1,135 0,742	1,174 0,717	+ 0,089 - 0,025	0,796 0,823	0,796	1,529
2.	Zn/HO $\text{Zn}/\text{Ag} + \text{Ag}/\text{HO}$	1,400 0,825	1,377 0,840	- 0,023 + 0,015	0,948 0,916	0,932	1,697
3.	Zn/HO $\text{Zn}/\text{Ag} + \text{Ag}/\text{HO}$	1,276 0,819	1,308 0,798	+ 0,032 - 0,021	0,864 0,909	0,886	1,558
4.	Zn/HO $\text{Zn}/\text{Ag} + \text{Ag}/\text{HO}$	1,494 0,913	1,494 0,913	0 0	1,012 1,013	1,012	1,636

Tabelle III. Beobachtungen an der Silberplatte.

No.	Bezeichnung	E beob.	E ber.	D	Reductions- factor r	r Mittel	$\frac{g}{h}$	$\frac{g}{l}$
1.	Ag/HO $\frac{g}{h}$ Ag/Cu + Cu/HO . . . $\frac{g}{l}$	0,550 0,829	0,511 0,898	— 0,089 + 0,069	1,015 0,870	0,942	—	0,668
2.	Ag/HO Ag/Zn + Zn/HO . . . h Ag/Cu + Cu/HO	0,560 3,158 0,957	0,563 3,084 0,990	+ 0,003 — 0,124 + 0,033	1,033 1,081 1,004	1,089	0,177	0,585
3.	Ag/HO Ag/Zn + Zn/HO Ag/Cu + Cu/HO	0,612 3,267 1,002	0,596 3,212 1,048	— 0,026 — 0,055 + 0,046	1,129 1,119 1,051	1,100	0,187	0,611
4.	Ag/HO Ag/Zn + Zn/HO Ag/Cu + Cu/HO	0,633 3,646 1,138	0,651 3,507 1,145	+ 0,018 — 0,139 + 0,012	1,167 1,248 1,189	1,201	0,174	0,558
5.	Ag/HO Ag/Cu + Cu/HO	0,556 1,049	0,576 1,013	+ 0,020 — 0,036	1,026 1,101	1,068	—	0,530

2. Für die Berechnung der elektrischen Differenzen zwischen Wasser und Metallen aus den am vertikalen Condensator *C* gefundenen Werthen und die Rückberechnung der letzteren aus jenen wurde ganz dasselbe Verfahren eingeschlagen. Es ergab sich aus den an ihm gemachten Beobachtungen im Mittel

$$\frac{a}{b} = 0,202; \quad \frac{g}{h} = 0,159$$

$$\frac{d}{f} = -0,950; \quad \frac{g}{l} = 0,493$$

und daraus

$$\text{Zn} / \text{HO} = -100,2$$

$$\text{Cu} / \text{HO} = -40,4$$

$$\text{Ag} / \text{HO} = -38,9$$

$$\text{Ag} / \text{HO} = -41,8$$

$$\text{Ag} / \text{HO} \text{ im Mittel} = -40,3.$$

Mit Hülfe dieser Zahlen sind dann genau wie oben folgende Tabellen berechnet.

Tabelle I. Beobachtungen an der Kupferplatte.

No.	Bezeichnung	E beob.	E ber.	D	Reductions- factor r	r Mittel	$\frac{a}{b}$
1.	$\text{Cu}/\text{HO} \dots\dots\dots a$ $\text{Cu}/\text{Zn} + \text{Zn}/\text{HO} \dots\dots b$	0,575 2,623	0,552 2,734	- 0,023 + 0,111	1,423 1,311	1,367	0,219
2.	Cu/HO $\text{Cu}/\text{Zn} + \text{Zn}/\text{HO}$	0,624 3,263	0,642 3,178	+ 0,018 - 0,085	1,545 1,631	1,588	0,191
3.	Cu/HO $\text{Cu}/\text{Zn} + \text{Zn}/\text{HO}$	0,642 3,157	0,640 3,170	- 0,002 + 0,013	1,589 1,578	1,584	0,203
4.	Cu/HO $\text{Cu}/\text{Zn} + \text{Zn}/\text{HO}$	0,667 3,237	0,661 3,271	- 0,006 + 0,034	1,651 1,618	1,635	0,206
5.	Cu/HO $\text{Cu}/\text{Zn} + \text{Zn}/\text{HO}$	0,596 3,151	0,616 3,052	+ 0,020 - 0,099	1,475 1,575	1,525	0,189
6.	Cu/HO $\text{Cu}/\text{Zn} + \text{Zn}/\text{HO}$	0,689 3,340	0,682 3,376	- 0,007 + 0,036	1,705 1,670	1,687	0,206

Tabelle II. Beobachtungen an der Zinkplatte.

No.	Bezeichnung	K beob.	E ber.	D	Reductions- factor r	r Mittel	$\frac{d}{f}$
1	Zn/HO $\frac{d}{f}$ Zn/Ag + Ag/HO	1,996 2,293	2,104 2,182	+0,108 -0,111	1,992 2,207	2,100	0,870
2	Zn/HO Zn/Ag + Ag/HO	2,103 2,005	2,019 2,094	-0,084 +0,089	2,099 1,930	2,015	1,048
3	Zn/HO Zn/Ag + Ag/HO	1,832 1,903	1,832 1,903	0 0	1,830 1,831	1,830	0,963
4	Zn/HO Zn/Ag + Ag/HO	1,804 2,057	1,893 1,963	+0,089 -0,094	1,800 1,980	1,890	0,877
5	Zn/HO Zn/Ag + Ag/HO	1,702 1,708	1,674 1,738	-0,028 +0,030	1,700 1,644	1,672	0,996
6	Zn/HO Zn/Ag + Ag/HO	1,499 1,526	1,486 1,541	-0,013 +0,015	1,496 1,469	1,483	0,982
7	Zn/HO Zn/Ag + Ag/HO	1,626 1,637	1,601 1,662	-0,025 +0,025	1,624 1,575	1,599	0,993
8	Zn/HO Zn/Ag + Ag/HO	1,494 1,489	1,464 1,519	-0,030 +0,030	1,492 1,433	1,462	1,003
9	Zn/HO Zn/Ag + Ag/HO	1,310 1,527	1,391 1,443	+0,081 -0,084	1,307 1,470	1,389	0,858
10	Zn/HO Zn/Ag + Ag/HO	1,346 1,500	1,396 1,449	+0,050 -0,051	1,343 1,444	1,394	0,897
11	Zn/HO Zn/Ag + Ag/HO	1,278 1,293	1,261 1,310	+0,017 -0,017	1,275 1,244	1,260	0,988

Tabelle III. Beobachtungen an der Silberplatte.

No.	Bezeichnung	E beob.	E ber.	D	Reductions- factor r	r Mittel	$\frac{g}{h}$	$\frac{g}{l}$
1	Ag/HO $\frac{g}{h}$ Ag/Zn + Zn/HO $\frac{g}{h}$ Ag/Cu + Cu/HO $\frac{g}{h}$	0,390 2,850 0,878	0,426 2,583 0,895	+ 0,036 — 0,267 + 0,017	0,968 1,166 1,037	1,057	0,137	0,444
2	Ag/HO Ag/Zn + Zn/HO Ag/Cu + Cu/HO	0,533 3,347 1,003	0,521 3,158 1,094	— 0,012 — 0,189 + 0,091	1,322 1,369 1,184	1,292	0,159	0,531
3	Ag/HO Ag/Zn + Zn/HO Ag/Cu + Cu/HO	0,504 3,324 1,003	0,510 3,092 1,071	+ 0,006 — 0,232 + 0,068	1,250 1,360 1,184	1,265	0,151	0,502
4	Ag/HO Ag/Zn + Zn/HO Ag/Cu + Cu/HO	0,578 3,250 1,102	0,546 3,312 1,148	— 0,032 + 0,062 + 0,046	1,434 1,330 1,301	1,355	0,178	0,524
5	Ag/HO Ag/Zn + Zn/HO Ag/Cu + Cu/HO	0,542 3,168 1,096	0,529 3,206 1,111	— 0,013 + 0,038 + 0,015	1,345 1,296 1,294	1,312	0,171	0,495
6	Ag/HO Ag/Cu + Cu/HO	0,390 0,843	0,395 0,831	+ 0,005 — 0,012	0,968 0,995	0,981	—	0,463

Eine Vergleichung beider Tabellengruppen zeigt, daß der Reductionsfactor während der Versuche am horizontalen Condensator von 0,796 bis 1,305, am verticalen dagegen von 0,981 bis 2,100 bei freilich fast der doppelten Anzahl der Beobachtungen, als an ersterem geschwankt hat, ohne daß die Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Werthe merklich dadurch afficirt worden wäre. Diese ist der Art, daß man bei Untersuchung elektromotorischer Kräfte wohl damit zufrieden seyn kann, nur in einem Falle steigt sie bis auf 9,4 Proc. Man darf also wohl annehmen, daß die gefundenen Zahlen die elektrischen Differenzen zwischen Wasser und Metallen mit nicht ganz reinen Oberflächen wiedergeben. Dabei ergibt sich nun in der That, daß die an beiden Condensatoren gemessenen Werthe nicht gleich sind. Wird mit M / HO_h die am horizontalen, M / HO_v die am verticalen Condensator gemessene elektrische Differenz bezeichnet, so stellt sich heraus, daß die Quotienten folgende Werthe erhalten

$$\frac{Zn / HO_h}{Zn / HO_v} = \frac{147,7}{100,2} = 1,475$$

$$\frac{Cu / HO_h}{Cu / HO_v} = \frac{51,0}{40,4} = 1,262$$

$$\frac{Ag / HO_h}{Ag / HO_v} = \frac{54,2}{40,3} = 1,345.$$

Die Versuche zeigen somit, daß der von Hrn. Hankel angenommene Einfluß des Fließpapiers auf die Metalle oder Wasser in der That existirt und daß seine Anwendung bei der Construction eines Condensators unstatthaft ist.

Dadurch war also der horizontale Condensator von den ferneren Versuchen zur Bestimmung der elektrischen Differenz zwischen Wasser und reinen Metallen ausgeschlossen.

§. 9.

Um nun diesen letzten und wichtigsten Theil der gestellten Aufgabe zu lösen, war zunächst wieder die Feststellung der elektrischen Differenzen der Metalle mit ganz reinen Oberflächen nöthig. Die Platten waren dieselben, wie die bei den vorgeführten Versuchen angewendeten, vor je-

dem Versuche aber wurden die Zink- und Kupferplatten mit feinem Smirgelpapier, Leinen und weichem Leder abgerieben, die Gold- und Silberplatte mit absolutem Alkohol geputzt und dann ebenfalls mit Leinen und Leder abgerieben. Die Drähte wurden ganz ebenso behandelt. Die Zink- und Kupferplatten wurden während der Versuche mehrfach in den beiden Condensatoren verwechselt. Da hierdurch nicht der mindeste Einfluss auf die Resultate bemerkt werden konnte, so wurde eine besondere Prüfung, ihrer Gleichheit für nicht nothwendig erachtet. Bei Untersuchung der Silberplatte waren am Zink-Kupfer-Condensator, da die Kraft des Elementes sehr nachgelassen hatte, fast nur elektromotorische Kräfte, die einen Ausschlagswinkel kleiner wie 5° hervorrufen, als Differenzen zu beobachten. Das Elektrometer gab dieselben aber so präcis und sicher an, dafs es unbedenklich schien, sie zur Berechnung zu gebrauchen; doch mag es diesem Umstande zuzuschreiben seyn, dafs die Controlwerthe bei diesen nicht so gut stimmen, wie bei den übrigen Versuchen.

Folgende Tabellen, über deren Einrichtung, da sie ganz die nämliche der mitgetheilten ist, ich nichts zuzufügen brauche geben die erhaltenen Resultate. Die Unterschiede in der Temperatur, bei denen dieselben genommen sind, waren zu gering, als dafs ihr Einfluss hätte bemerklich seyn können.

1. Zink / Silber.

	Condensator C'				Condensator C				Zn / Ag für Zn / Cu = 100
	D + Zn / Ag	D — Zn / Ag	Zn / Ag beob.	ber.	D + Zn / Cu	D — Zn / Cu	Zn / Cu beob.	ber.	
1.	Feste Platte Bewegl. Platte Mittel	8,450 — —	2,226 — —	2,705 — —	3,112 — —	5,019 — —	1,400 — —	1,724 — —	111,4
2.	Feste Platte Bewegl. Platte Mittel	10,779 11,158 10,969	0,893 0,978 0,935	5,561 6,116 —	4,943 5,090 —	11,505 11,965 11,735	5,912 5,725 —	5,429 5,780 —	108,5
3.	Feste Platte Bewegl. Platte Mittel	10,203 10,832 10,517	0,757 0,946 0,851	5,440 5,762 —	4,723 4,943 —	10,824 10,577 10,700	5,549 5,082 —	5,122 4,963 —	104,9
4.	Feste Platte Bewegl. Platte Mittel	7,304 — —	1,914 — —	2,545 — —	2,695 — —	8,640 8,640 8,640	2,434 — —	2,926 — —	114,2
5.	Feste Platte Bewegl. Platte Mittel	11,120 10,798 10,959	0,961 0,819 0,890	5,912 5,737 —	5,079 4,990 —	10,388 10,336 10,362	4,973 4,682 —	4,916 4,866 —	105,2
6.	Feste Platte Bewegl. Platte Mittel	15,989 — —	1,188 — —	8,235 — —	7,400 — —	11,876 — —	5,543 — —	5,728 — —	108,1
Zn / Ag im Mittel = 108,7									

Kohlrausch findet bei seinen zweiten Versuchen zur Bestimmung der elektrischen Differenzen zwischen Metallen $\text{Zn} / \text{Ag} = 109$.

2. Zink / Gold.

	Condensator C'				Condensator C				Zn / Au für Zn / Cu = 100
	D + Zn / Au	D — Zn / Au	Zn / Au beob.	ber.	D + Zn / Cu	D — Zn / Cu	Zn / Cu beob.	ber.	
1.									
Feste Platte	9,603	0,870	4,639	4,367	18,441	0,475	—	8,983	113,9
Bewegl. Platte	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mittel	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2.									
Feste Platte	7,062	2,057	2,613	2,502	8,053	2,813	2,489	2,620	112,1
Bewegl. Platte	8,235	2,663	2,780	2,786	8,559	3,158	2,582	2,771	—
Mittel	7,648	2,360	—	—	8,306	2,985	—	—	—
3.									
Feste Platte	—	—	—	—	—	—	—	—	118,6
Bewegl. Platte	5,557	1,576	1,798	1,990	7,138	2,570	2,026	2,284	—
Mittel	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4.									
Feste Platte	12,307	3,529	4,137	4,389	10,024	3,582	2,871	3,221	119,5
Bewegl. Platte	12,224	3,503	4,367	4,360	10,062	3,775	2,686	3,143	—
Mittel	12,265	3,516	—	—	10,043	3,678	—	—	—
5.									
Feste Platte	4,689	1,298	1,844	1,695	9,960	3,449	2,756	3,255	110,7
Bewegl. Platte	4,726	1,451	1,574	1,637	10,405	3,427	3,281	3,488	—
Mittel	4,707	1,374	—	—	10,182	3,438	—	—	—
							Zn / Au im Mittel = 115,0		

3. Kupfer / Gold.

	Condensator C'				Condensator C				Cu / Au für Zn / Cu=100	
	D + Cu / Au		D — Cu / Au		D + Zn / Cu		D — Zn / Cu			
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.		
1.	Feste Platte	7,520	6,102	0,643	0,709	17,857	0,564	8,957	8,646	12,7
	Bewegl. Platte	7,866	6,000	0,651	0,933	17,688	0,418	8,864	8,635	
	Mittel	7,693	6,051	—	—	17,773	0,491	—	—	

Für Zn / Au erhielt Kohlrausch ganz die nämliche Zahl 115, die Uebereinstimmung der gefundenen Metallwerthe mit den Kohlrausch'schen läßt demnach nichts zu wünschen übrig.

Bei der sodann unternommenen Untersuchung der elektrischen Differenzen dieser Metalle mit Wasser konnten die Werthe für M / HO nicht mit Sicherheit beobachtet werden. Die gesuchten Zahlen mußten also mit Hülfe der im Anfange des §. 8 gegebenen Formel berechnet werden. Um nun hier dem Uebelstand zu entgehen, der daraus entspringt, daß man dann an der Berechnung nicht alle Beobachtungen von gleichem Gewicht in gleicher Weise theiligen kann, auch daß man vorläufig nicht im Stande ist, unter den vorliegenden Beobachtungen zu sichten, wurden aus allen Beobachtungen, die nach den berechneten Quotienten $\frac{a}{b}$, $\frac{c}{d}$, $\frac{e}{f}$ etc., welche die nämliche Bedeutung haben, wie oben, sich in Gruppen zertheilen ließen, so daß in denselben die Werthe zusammenstimmten, einige möglichst vollzählige Gruppen herausgegriffen, aus ihnen die gesuchten Zahlen berechnet und die so ge-

fundenen Zahlen successive mit Hülfe der einzelnen Gruppen corrigirt. Ein Beispiel mag dies veranschaulichen. Es war vorläufig berechnet

$$\text{Zn} / \text{HO} = -62,1, \text{ Cu} / \text{HO} = -29,1.$$

Nun war als Mittel aus je fünf Beobachtungen gefunden für

$$\text{Ag} / \text{Zn} + \text{Zn} / \text{HO} \dots 3,772$$

$$\text{Ag} / \text{Cu} + \text{Cu} / \text{HO} \dots 0,852$$

Für beide Angaben wurde nun, wie oben der Reductionsfactor berechnet, nämlich

$$\frac{3,772}{1,09 + 0,621} = 2,204$$

$$\frac{0,852}{0,09 + 0,291} = 2,236$$

Hieraus das Mittel 2,220.

Durch Division dieses Mittels in 3,772 und 0,852 ergaben sich dann die corrigirten Werthe für $\text{Ag} / \text{Zn} + \text{Zn} / \text{HO}$ und $\text{Ag} / \text{Cu} + \text{Cu} / \text{HO}$, nämlich

$$\frac{3,772}{2,220} = 1,700$$

und

$$\frac{0,852}{2,220} = 0,383$$

und hieraus mithin

$$\text{Zn} / \text{HO} = 170,0 - 109 = 61,0$$

$$\text{Cu} / \text{HO} = 38,3 - 9 = 29,3.$$

Aus den zu Grunde gelegten Werthen 62,1 und 29,1 und den abgeänderten wurde nun das Mittel genommen und es ergaben sich so als corrigirte Werthe

$$\text{Zn} / \text{HO} = -61,5; \text{ Cu} / \text{HO} = -29,2.$$

Die zuletzt erhaltenen Werthe wurden dann ganz in der Weise, wie es bei den bereits abgehandelten Versuchen geschehen ist, zur Rückberechnung der Angaben des Elektrometers benutzt. So konnten alle gewonnenen Resultate gleichmäfsig zur Berechnung benutzt werden und es ergaben sich nach zweimaliger Durchführung des Verfahrens schliesslich folgende Werthe:

$$\begin{aligned}\text{Zn} / \text{HO} &= -61,6 \\ \text{Cu} / \text{HO} &= -33,0 \\ \text{Ag} / \text{HO} &= -17,0 \\ \text{Au} / \text{HO} &= -33,7 \\ \text{Pt} / \text{HO} &= -44,7^1)\end{aligned}$$

Mit Hülfe dieser Werthe ist nun ganz, wie im vorigen §. die folgende Tabelle berechnet.

Tabelle I. Beobachtungen an der Zinkplatte.

No.	Bezeichnung	<i>E</i> beob.	<i>E</i> ber.	<i>D</i>	Reductions- factor <i>r</i>	<i>r</i> Mittel
1	Zn / Cu + Cu / HO	2,210	2,160	− 0,050	3,299	3,224
	Zn / Ag + Ag / HO	2,889	2,957	+ 0,068	3,150	
2	Zn / Cu + Cu / HO	2,141	2,044	− 0,097	3,195	3,050
	Zn / Ag + Ag / HO	2,709	2,797	+ 0,088	2,954	
	Zn / Au + Au / HO	2,440	2,480	+ 0,040	3,001	
3	Zn / Ag + Ag / HO	2,675	2,787	+ 0,112	2,917	3,039
	Zn / Au + Au / HO	2,570	2,471	− 0,099	3,161	
4	Zn / Cu + Cu / HO	1,645	1,717	+ 0,072	2,455	2,563
	Zn / Ag + Ag / HO	2,434	2,350	− 0,084	2,654	
	Zn / Au + Au / HO	2,189	2,084	− 0,105	2,692	
	Zn / Pt + Pt / HO	1,919	2,007	+ 0,088	2,451	
5	Zn / Cu + Cu / HO	1,760	1,812	+ 0,052	2,627	2,705
	Zn / Ag + Ag / HO	2,430	2,480	+ 0,050	2,649	
	Zn / Au + Au / HO	2,208	2,199	− 0,009	2,716	
	Zn / Pt + Pt / HO	2,215	2,118	− 0,097	2,829	
6	Zn / Cu + Cu / HO	1,845	1,864	+ 0,019	2,754	2,782
	Zn / Au + Au / HO	2,235	2,262	− 0,023	2,810	
7	Zn / Cu + Cu / HO	1,993	1,866	− 0,127	2,975	2,785
	Zn / Ag + Ag / HO	2,516	2,554	+ 0,038	2,744	
	Zn / Au + Au / HO	2,327	2,264	− 0,063	2,862	
	Zn / Pt + Pt / HO	2,005	2,180	+ 0,175	2,561	

- 1) Als Platindraht habe ich einen ziemlich dicken Draht des käuflichen Metalls benutzt, daß man wohl für chemisch rein annehmen kann, zur Berechnung des Werthes Pt / HO, dann die von Kohlrausch gefundene Zahl Zn / Pt = 123 angewendet.

No.	Bezeichnung	E beob.	E ber.	D	Reductions- factor r	r Mittel
8	Zn / Cu + Cu / HO	1,914	1,837	— 0,077	2,857	2,742
	Zn / Ag + Ag / HO	2,490	2,514	+ 0,024	2,715	
	Zn / Au + Au / HO	2,200	2,229	+ 0,029	2,706	
	Zn / Pt + Pt / HO	2,107	2,147	+ 0,040	2,691	
9	Zn / Cu + Cu / HO	1,779	1,883	+ 0,104	2,655	2,811
	Zn / Ag + Ag / HO	2,534	2,578	+ 0,044	2,763	
	Zn / Au + Au / HO	2,327	2,285	— 0,042	2,862	
	Zn / Pt + Pt / HO	2,321	2,201	— 0,120	2,965	

Tabelle II. Beobachtungen an der Goldplatte.

1	Au / Cu + Cu / HO	1,199	1,127	— 0,072	2,498	2,348
	Au / Zn + Zn / HO	3,882	4,146	+ 0,264	2,198	
2	Au / Cu + Cu / HO	1,146	1,078	— 0,068	2,388	2,246
	Au / Zn + Zn / HO	3,813	3,966	+ 0,153	2,159	
	Au / Pt + Pt / HO	0,805	0,824	+ 0,019	2,193	
3	Au / Cu + Cu / HO	1,146	1,078	— 0,078	2,388	2,246
	Au / Zn + Zn / HO	3,919	3,966	+ 0,047	2,219	
	Au / Pt + Pt / HO	0,782	0,823	+ 0,041	2,131	

Tabelle III. Beobachtungen an der Silberplatte.

1	Ag / Zn + Zn / HO	3,718	3,639	— 0,079	2,183	2,137
	Ag / Cu + Cu / HO	0,872	0,891	+ 0,019	2,091	
2	Ag / Zn + Zn / HO	3,888	3,810	— 0,078	2,283	2,237
	Ag / Cu + Cu / HO	0,913	0,933	+ 0,020	2,190	
3	Ag / Zn + Zn / HO	3,655	3,525	— 0,130	2,146	2,070
	Ag / Cu + Cu / HO	0,832	0,862	+ 0,030	1,995	
4	Ag / Zn + Zn / HO	3,710	3,624	— 0,086	2,178	2,128
	Ag / Cu + Cu / HO	0,866	0,887	+ 0,021	2,077	
5	Ag / Zn + Zn / HO	3,904	3,774	— 0,130	2,292	2,216
	Ag / Cu + Cu / HO	0,893	0,924	+ 0,031	2,141	

Auch hier ergibt die Vergleichung der beobachteten mit den berechneten Größen, dass die für die elektrischen Differenzen zwischen Metallen und Wasser berechneten Werthe die Beobachtungen so vollständig wiedergeben als

man es bei derartigen Versuchen wohl verlangen kann; die grösste der vorkommenden Differenzen beträgt noch nicht 7 Proc. der beobachteten Zahl.

Doch darf ich hier die Erwähnung einer sehr sonderbaren Erscheinung nicht übergehen. Die Differenzen zwischen Metallen und Wasser liessen sich für sich, unter Berührung mit der gleichnamigen Platte, nicht mit Sicherheit beobachten, obwohl doch Zn / HO z. B. einen Werth hätte liefern müssen, der dem gut zu beobachtenden $\text{Zn} / \text{Cu} + \text{Cu} / \text{HO}$ nur wenig hätte an Grösse nachstehen dürfen. Es ist mir ganz unmöglich gewesen, einen Grund dieses widersprechenden Verhaltens aufzufinden und ich kann also zunächst nichts anderes thun, als die Thatsache als solche anführen. Einer mündlichen Mittheilung zufolge hat sie indessen Hr. Prof. Rijke auch beobachtet, indem er bei Wiederholung der Buff'schen Versuche nur elektrische Erregungen beobachten konnte, wenn die Oberfläche der Metallplatte des Condensators nicht ganz rein geputzt war, niemals wenn sie rein war.

§. 10.

Während diese Thatsache für die Richtigkeit der chemischen Theorie sprechen würde, will es sich jedoch keineswegs mit ihr reimen, dass Combinationen von der Form: Metall-Metall-Wasser elektromotorische Kräfte beobachten lassen, die nicht im Verhältniss der elektrischen Differenzen der Metalle untereinander stehen. Die erhaltenen Zahlen sprechen ganz unzweifelhaft gegen diese Theorie; denn wenn wir die Gleichung

$$M / M' = \frac{1}{2}(M / \text{HO} - M' / \text{HO})$$

mit Hilfe der vorstehenden Zahlen prüfen, so ergibt sich

1. Für die Metalle mit nicht ganz reinen Oberflächen:

Zn / Cu	$\frac{1}{2}(\text{Zn} / \text{HO} - \text{Cu} / \text{HO})$
100	29,9
Zn / Ag	$\frac{1}{2}(\text{Zn} / \text{HO} - \text{Ag} / \text{HO})$
144,3	30,0

2. Für die Metalle mit reinen Oberflächen:

Zn / Cu	$\frac{1}{2}(\text{Zn} / \text{HO} - \text{Cu} / \text{HO})$
100	14,3
Zn / Ag	$\frac{1}{2}(\text{Zn} / \text{HO} - \text{Ag} / \text{HO})$
108,7	22,3
Zn / Au	$\frac{1}{2}(\text{Zn} / \text{Au} - \text{Au} / \text{HO})$
115	13,9
Zn / Pt	$\frac{1}{2}(\text{Zn} / \text{HO} - \text{Pt} / \text{HO})$
123	8,4.

Zahlen, die auch nicht die geringste Beziehung zur Spannungsreihe erkennen lassen. Vielmehr zwingen sie zu der Annahme, daß auch beim Contact chemisch indifferenter Körper eine Elektricitätserregung auftritt, der chemische Proceß also keineswegs die Ursache aller durch Berührung auftretenden Elektricität seyn kann.¹⁾

Leider bin ich genöthigt, durch meine Uebersiedelung nach Leyden diese Versuche einstweilen zu unterbrechen, behalte mir aber vor, sobald ich dazu im Stand seyn werde, auf sie zurück zukommen.

Schließlich ergreife ich diese Gelegenheit, Hrn. Professor Wüllner, der mir nicht nur die zu vorstehender Arbeit nöthigen Apparate zur Verfügung stellte, sondern auch im Verlaufe derselben in liberalster und zuvorkommendster Weise mich unterstützte, hier öffentlich meinen Dank abzustatten.

Poppelsdorf bei Bonn, December 1867.

- 1) Daß hierdurch indessen die Schönbein'sche Theorie nicht umgestoßen wird, daß vielmehr die Hypothese der Gleichrichtung der Moleküle in der Flüssigkeit nur auf die Atome der Metalle ausgedehnt werden muß, ist bereits in Wiedemann's Lehre vom Galvanismus Bd. II, 2 S. 989 ff. eingehend besprochen.

II. Ueber Wechselzersetzung beim Mischen von Salzlösungen, und über die Dichtigkeits- und Brechungs-Verhältnisse einiger wässrigen Salzlösungen bei verschiedener Concentration; ¹⁾ von Dr. Karl Hofmann in Ofen.

(Vom Verf. mitgetheilte Uebersetzung einer der ungarischen Academie am 12. Febr. 1868 vorgelegten Abhandlung.)

Die Molecularkräfte bedingen wesentlich verschiedene Klassen von Erscheinungen, je nachdem sie in der gegenseitigen Reaction stofflich gleichartiger oder verschiedenartiger Theilchen ihren Ursprung nehmen. Auf der Wechselwirkung zwischen gleichartigen Theilchen beruhen die Verhältnisse des Aggregatzustandes der Materie; in den chemischen Vorgängen giebt sich die Thätigkeit zwischen ungleichartigen Theilchen kund. — Die Verhältnisse, welche die Körper in diesen Beziehungen wahrnehmen lassen, die Zustandsänderungen, wie sie eine homogene Materie in verschiedenen Stadien der Aggregation darbietet; anderseits die Bildung gleichartiger Körper aus ungleichartigen, und umgekehrt, die chemische Zerlegung zusammengesetzter Körper; alles dieses führt mit Nothwendigkeit zu der Annahme, dafs sowohl den gleichartigen als ungleichartigen Theilchen gegeneinander eine, von einer gewissen gegenseitigen Ferne an merkbar werdenden Tendenz zur Vereinigung, eine Anziehung zukomme, und ferner ebenso, dafs zwischen ihnen eine Abstofsung thätig sey, welche sich diesem Bestreben entgegenstellt.

Vermöge dieser beiden Tendenzen wirken in jedem Augenblicke in irgend einem physischen Zustande in der

- 1) Die in vorliegender Arbeit mitgetheilten Messungen wurden sämmtlich noch in den ersten Monaten des Jahres 1863 zu Heidelberg im physikalischen Laboratorio des Hrn. Prof. Kirchhoff ausgeführt, der mir in liberalster und gütigster Weise die Benutzung der erforderlichen Meßinstrumente gestattet hatte. Meine rasche Abreise von Heidelberg machte mir es unmöglich alle die nöthigen zeitraubenden Berechnungen und die schließliche Zusammenstellung der Resultate noch dort zu Ende zu führen; — erst jetzt konnte ich, inzwischen eingetretener Verhältnisse wegen, die hiezu erforderliche Zeit gewinnen.

Sphäre ihrer Aufeinanderwirkungsfähigkeit befindliche Stofftheilchen mit einer resultirenden Kraft aufeinander, und insofern dieselbe eine anziehende ist, welche die Theilchen zu mehr oder weniger stabilen Gleichgewichtslagen zu vereinigen, und in diesen festzuhalten bestrebt ist, wird diese als Cohäsionskraft und als chemische Kraft, chemische Affinität oder Verwandtschaft bezeichnet, je nachdem sie zwischen gleichartigen, oder stofflich verschiedenartigen Theilchen thätig ist.

Wie die Cohäsion zur Bildung fester oder tropfbar flüssiger Körper befähigt und in solchen, sofern sie eine gleichartige Materie darstellen, zunächst immer die nächsten Molecüle mit gröfserer oder geringerer Stärke aneinander gebunden erhält; so ist es die Affinität, welche das Entstehen substantiell zusammengesetzter Materien ermöglicht, und welche die entfernteren, ungleichartigen Theilchen in den näheren und gegeneinander gleichförmigen Theilchengruppen einer solchen zusammengesetzten homogenen Materie in fester Lage aneinander gebunden erhält.

Die allgemeine Gleichartigkeit, die sonst zwischen Cohäsion und Affinität herrscht, ergiebt sich schon aus dem Umstande, dafs durch die nämliche Ursache, durch welche schließlich bei allen Körpern die Cohäsionskräfte behoben werden können, durch Erwärmung, endlich auch die stabilste chemische Verbindung in ihre Bestandtheile zerlegt wird.

Wenn Materien von verschiedener Natur mit einander in Berührung gebracht werden, so ist die eintretende Wirkung eine Folge der Action der Theilchen der *verschiedenen* Materien aufeinander, und ist die Affinität zwischen ihnen im Stande sie aus ihren bisherigen Lagerungen loszureißen, so vereinigen sie sich, und es entsteht eine neue homogene Materie, deren moleculare Lagerungsform bedingt wird wieder durch das Kräfteverhältniß zwischen *allen* den Theilchen, welche die neue Substanz constituiren. Indem es uns gelingt solche Substanzen wieder zu zerfällen, haben wir aus den bei chemischen Vorgängen entstehenden Kör-

pern Aufschluß erhalten über die Arten der nach unseren heutigen Kenntnissen einfachsten Materien, und über die Vereinigungsformen nach gegenseitigen Mengenverhältnissen der Theilchen, deren solche fähig sind. —

In dieser Beziehung ergaben sich unter den chemisch zusammengesetzten Materien zwei wesentlich verschiedene Klassen zu erkennen. die wir in den Bezeichnungen *chemische Verbindungen* und *chemische Mischungen* unterscheiden. Die ersteren charakterisiren sich als homogene Materien, deren Gleichartigkeit nur in ganz bestimmten relativen Mengenverhältnissen der zusammensetzenden Stoffe zu bestehen vermag, während bei den Mischungen die letzteren allgemein innerhalb bestimmter Gränzen beliebig geändert werden können, ohne daß das Gemenge aufhörte homogen zu bleiben.

Wenn nun solche Verbindungen durch Zusammenbringen verschiedenartiger Materien erzeugt werden, so sind wir im Stande durch Vergleichung der substantiellen Zusammensetzung der erzeugten Körper mit jener der ursprünglich angewendeten, auf die Lagerungsänderung zu schließen, welche die Theilchen der mit einander in Berührung gebrachten Substanzen erfahren haben. Wir erhalten hierdurch Aufschluß über die *Art* der Metamorphose, als welche sich der chemische Vorgang hinsichtlich der Substanzen darstellt, und wir vermögen diesen als einen Act der Verwandtschaftsthätigkeit zu erkennen. Allein um ein Urtheil zu gewinnen, welchen Antheil an der sich vollziehenden Stoffumlagerung der Verwandtschaft gebührt, der gegenseitigen Einwirkung der Theilchen der verschiedenartigen mit einander zu Wechselwirkung gebrachten Substanzen, darüber fehlen uns derzeit bestimmte Anhaltspunkte; weil sich hinsichtlich der erzeugten *Körper*, welche allein unserer Beurtheilung vorliegen, der Vorgang nicht *nur* als ein Act der Verwandtschaft, sondern auch sich wesentlich *mit* vollzieht unter der Einwirkung der gegeneinander *gleichartigen* Theilchen oder Theilchengruppen, welche die angewendeten und die neu entstehenden Körper zusammensetzen, wobei wir dann

anderseits den Einfluß dieses Momentes nicht abzugränzen vermögen. — Die Vorgänge sog. wahlverwandschaftlicher Zersetzung erlauben, nach unseren gegenwärtigen Kenntnissen über die Resultate der eintretenden Stoffumlagerung, keinerlei Folgerungen auf die relative Größe der Verwandtschaft der in Conflict gerathenden Stoffarten zu machen; sie würden es gestatten, wenn uns die nähere Stoffgruppierung bekannt wäre, die eintritt, so lange sich die Theilchen der zu gegenseitiger Einwirkung gebrachten Substanzen noch alle in dem Gebiete ihrer gegenseitigen Wirkungssphäre befinden.

Derlei Vorgänge führen sich in den einfachsten Fällen zurück auf die Zerlegung einer Verbindung zweier elementarer Stoffe durch Zufuhr eines dritten, welcher mit einem dieser ersteren eine Verbindung eingeht. In der bei der Berührung zunächst eintretenden Umlagerung prägen sich die ungleichen Verwandtschaftsverhältnisse aus; allein über diese geben uns unsere derzeitigen Kenntnisse nur ganz unvollständigen Aufschluß. Denn wir kennen nur die neugebildeten Körper, insofern sich solche als höhere Molecül-aggregate räumlich für sich gesondert haben; in dem Maasse aber als dies geschieht, als sie sich aus der innigen Mischung trennen, entziehen sich ihre Theilchen der Einwirkung der übrigen. Dieses Austreten ist aber auch wesentlich bedingt durch die Kräfteintensität, die zwischen den gegeneinander gleichartigen nächsten Theilchen der austretenden Körper herrscht. Anderseits läßt sich, selbst wenn wir in der Wärme, welche bei der Verbindung der Stoffe entsteht, ein allgemeines Maass zur Vergleichung der verschiedenen Verwandtschaften besäßen — was derzeit nicht der Fall ist, wie Schroeder van der Kolk¹⁾ unlängst darlegte — dennoch aus der ungleichen Verwandtschaft durchaus nicht die unmittelbar eintretende Umlagerung *a priori* feststellen. Denn es ist diese eine *resultirende* Wirkung, die sich möglicher Weise auf sehr verschiedene Art aus ihren Componenten zusammensetzen kann, und wir sind keineswegs be-

1) Pogg. Ann. Bd. 122, S. 439. Ueber die mechan. Energie der chem. Wirkungen.

rechtigt irgend eine bestimmte Weise, oder gar immer eine einfache Zusammensetzung aus denselben als die statthabende anzunehmen.

Es war bekanntlich Bergmann, welcher zur Erklärung der Verwandtschaftserscheinungen von der Annahme so ganz einfacher Zusammensetzung ausging. Wenn man zu den Substanzen *A* und *B*, welche mit einander sich nicht vereinigen, eine dritte *C* hinzubringt, zu der sie beide das Bestreben besitzen, eine constante Verbindung einzugehen, so vereinigt sich nach ihm *C* zunächst immer mit demjenigen Körper, welcher die gröfsere Verwandtschaft besitzt, und sättigt ihn ganz in einer Menge, wie solche die chöchiometrischen Gesetze bestimmen. Bleibt dann noch ein Rest, so kann damit erst die Verbindung mit der Substanz von schwächerer Verwandtschaft entstehen. — Berthollet fafste die Verwandtschaftsvorgänge von allgemeinerem Gesichtspunkte auf; nach ihm theilt sich *C* unter allen Umständen an *A* und *B*, und wie grofs auch der Unterschied ihrer Verwandtschaft zu *C* sey, immer bilden sich alle die möglichen Verbindungen, und zwar in Mengen, die er proportional setzt dem Producte aus den Mengen *A* und *B* in ihre Verwandtschaft zu *C*. Dieses Product nennt er die chemische Masse einer Substanz. Bleibt nun Alles im Gemenge, so herrscht chemisches Gleichgewicht; es wird dieses aber gestört, wenn entweder *AC* oder *BC* solche Verbindungen sind, dafs ihre ganze erzeugte Menge, oder ein Antheil davon, nicht in dem Aggregatzustande bestehen kann, wie das Gemenge; die austretenden Theile entziehen sich so der Action der übrigen, und in dem Maafse als Ausscheidung erfolgt, tritt auch fortwährend eine weitere Theilung nach der chemischen Masse ein. — Auch nach dieser Ansicht kann die totale Zerlegung einer Verbindung durch eine andere Substanz leicht eingesehen werden, wenn nur eines der Zersetzungsproducte oder Zersetzungseducte solcher Art ist, dafs es gar nicht in dem Aggregatzustande des Gemenges zu bestehen vermag, also in dem Maafse als es erzeugt wird, auch ganz austritt. Die Ausscheidung richtet

sich aber am wesentlichsten nach jenen Kräften, mit welchen die gleichartigen Molecüle der austretenden Körper aufeinander einwirken.

Aus den bekannten *Ausscheidungsresultaten* läßt sich sonach weder die eine noch die andere Ansicht erhärten, und es ist klar, daß bei den Umlagerungsvorgängen bestimmende Schlüsse über die chemische Wirkung einer Substanz auf eine andere nur gewonnen werden können auf Grundlage der empirischen Kenntnisse der näheren Stoffgruppierung, die sich herstellt, so lange die Theilchen der Substanzen, welche man aufeinander einwirken läßt, sich noch völlig in dem Gebiete ihrer gegenseitigen Wirkungssphäre befinden. — Dies findet statt, wenn und so lange diese Substanzen ein flüssiges homogenes Gemenge bilden, für alle Theilchen, welche dasselbe zusammensetzen. — Mit den Aufschlüssen, welche man dann bei verschiedenen Umsetzungsvorgängen über die nähere Verbindungsweise der Stoffe unter diesen Verhältnissen erhält, dürften die wichtigsten Grundlagen gewonnen werden, von denen aus es gestattet seyn wird, einheitliche Gesichtspunkte zur Erklärung der Verwandtschaftsvorgänge zu erlangen.

Dies ist längst erkannt worden, und man war seither auf verschiedene Weise bemüht Aufschluß über die nähere Stoffgruppierung zunächst in Mischungen zu erlangen, die durch Vereinigung zersetzbarer Salzlösungen bereitet wurden. Allein es bieten sich von vornherein große Schwierigkeiten dar und man ersieht kaum einen Anhalt, um in solchen homogenen Gemischen ein Urtheil über die nähere Vergesellschaftung der Bestandtheile zu gewinnen, zu entscheiden wie weit sie chemisch verbunden und wie weit dann bloß gemengt seyn. — Die gewöhnlichen chemischen Prüfungsmethoden, welche auf Ausscheidung von Körpern beruhen, schließten sich von vornherein jeder Anwendung aus. Es bleibt sonach nur die Möglichkeit geboten, die Stoffassociation in der Mischung aus ihren physikalischen Verhältnissen zu eruiren. — Eine bloß qualitative Untersuchung von Erscheinungen, die sie darbietet, aus denen wir

sonst auf das Vorhandenseyn bestimmter Stoffe schliessen, überhaupt nur um beurtheilen zu können, ob die Umlagerungen im Sinne Berthollet's oder Bergmannn's vor sich gegangen wären, könnte aber nur dann Aufschluss geben, wenn diese Erscheinungen in erkennbarer ganz specifisch eigenthümlicher Weise nur den einzelnen der ebenfalls vorhandenen näheren und blos gemischten Bestandtheilen zukämen. Derlei Fälle sind aber sehr selten, weil sich auch bei chemischen Verbindungen die Natur ihrer Bestandtheile meist mehr oder weniger geltend macht; abgesehen davon tritt aber dann noch die Schwierigkeit auf, daß es sich *a priori* nicht bestimmen läßt, in wie weit Eigenschaften, die gewisse Stoffcomplexe für sich hervorrufen, durch die Gegenwart anderer in der Mischung modificirt werden. — Derlei Versuche haben daher auch bis jetzt zu keinen stichhaltigen Ergebnissen in Bezug der Frage geführt.

Es giebt jedoch noch einen ganz allgemeinen Weg, auf welchem die Frage einer qualitativen und quantitativen Lösung fähig ist; nämlich vermittelt der *Messung* physikalischer Eigenschaften.

Im Wesen beruht seine Möglichkeit auf dem Umstande, daß zwischen wahren chemischen Verbindungen, die nur in bestimmten Mengenverhältnissen eingegangen werden, und homogenen Mischungen, die sich, wenigstens innerhalb bestimmter Gränzen, nach allen möglichen Mengenverhältnissen vollziehen, eine wesentliche Verschiedenheit herrscht hinsichtlich des *Verhältnisses*, nach welchem physikalische Eigenschaften der Componenten auf den zusammengesetzten Körper übertragen werden.

Wenn man die Substanzen *A* und *B* in ihrem Atomgewichtsverhältnisse zusammenbringt, so wird, so lange man beide noch so weit getrennt hält, daß sie als selbstständige Körper bestehen, das Ganze die Summe aller Eigenschaften von *A* und *B*, also als gleichartig gedacht, irgend ein körperlicher Theil davon das arithmetische Mittel aus dem Maasse dieser Eigenschaften an den Componenten und den relativen Mengen derselben, zeigen. Sobald beide sich aber

wirklich zu einer gleichartigen Masse vereinigen, so wird dieß allgemein nicht mehr der Fall seyn können, weil neue Bedingungen durch die Wechselwirkung der verschiedenartigen Theilchen, jener von *A* auf *B*, und umgekehrt, entstehen. In Folge dessen können gewisse Eigenschaften der Mengtheile vernichtet werden, andere neu entstehen; die übrigen Eigenschaften, die auf den zusammengesetzten Körper übertragen werden, erleiden dann, wenn man ihr Maas mit dem eben genannten Mittelwerth vergleicht, eine mehr oder weniger merkliche Aenderung. Wurde keine weitere Arbeit von Außen zu- oder abgeführt, so findet die Stattgehabte chemische Action in dem Aenderungswerthe einer solchen Eigenschaft einen Ausdruck ihres Wirkungsmaasses, vorausgesetzt, daß der Cohäsionszustand des Gemenges und zwar der ursprünglichen Componenten der nämliche ist. — Die Erfahrung zeigt nun, daß hinsichtlich der Größe dieser Aenderung eine wesentliche Verschiedenheit zwischen wahren chemischen Verbindungen und homogenen Mischungen besteht. Während bei ersteren die Aufeinanderwirkung der ungleichen Substanzen eine energische, heftige, ist und immer einige solcher Eigenschaften eine jähe, sprungweise Aenderung vom Mittelwerthe erfahren, ein ganz neuer Körper entsteht, der mit den Componenten nur wenig Aehnliches hat, herrscht bei bloß homogener Mischung ein anderes Verhältniß. Hier erlangt die im Allgemeinen wohl auch eintretende Aenderung immer nur einen geringen Werth; dem zu Folge tritt auch in der Mischung die Natur ihrer Componenten, je nachdem eine oder die andere an Menge verwaltet, immer deutlich zu Tage; und weil das relative Mengenverhältniß der Componenten innerhalb gewisser Gränzen stetig geändert werden kann, ohne daß die Mischung den Charakter ihrer Gleichartigkeit verlöre, so erfährt auch der Aenderungswerth der Eigenschaften innerhalb dieser Gränzen eine stetige Abänderung, und es läßt sich bei solchen die Abhängigkeit desselben von den relativen Mengen der Componenten ermitteln.

Es ist hierdurch die Möglichkeit geboten, die in Rede

stehende Frage zu lösen, wie dieß nach folgender Betrachtung näher eingesehen werden kann.

Gesetzt, es werden nach bestimmten relativen Mengen mehrere Substanzen zusammengebracht, die sich nicht alle und ganz zu einer einzigen chemischen Verbindung vereinigen, sondern ein homogenes Gemische bilden. Dieses ist dann ein Gemenge der erzeugten Verbindungen und der allenfalls unverbunden gebliebenen Reste. Wir wissen welche Arten von Verbindungen möglicher Weise entstehen können und wir kennen somit für die gesammte Mischung einerseits das relative Mengenverhältniß ihrer *letzten* Bestandtheile, nach den ursprünglich angewendeten Substanzen, dann anderseits qualitativ ihre *möglichen näheren* Mengcomponenten. Um nun die *wirklichen* unter diesen zu ermitteln, dazu bedarf es, bei Berücksichtigung der Grundsätze der Stöchiometrie über die Verbindungsverhältnisse der Substanzen, der Vergleichung des Maasses von physikalischen Eigenschaften an der gesammten Mischung mit jenem, welches diese an den möglichen Mengcomponenten einzeln für sich genommen, zeigen, vorausgesetzt, daß wir die Abhängigkeit der Abänderung der Eigenschaften, welche sie durch die Gegenwart der anderen Substanzen in der Mischung erfahren, ermittelt haben. Denn für eine genügende Zahl von Eigenschaften giebt es nur *ein* Verhältniß der Mengglieder, nach Art und relativen Mengen, nach welchem sie in der gesammten Mischung die Eigenschaften in dem Maasse, als sie sich darbieten, erzeugen können. — Dieß gilt in aller Strenge, sobald für die Eigenschaften nicht ein ganz bestimmtes Verhältniß statt hat, auf das ich später zurückkommen werde.

Dieser Weg ist schon mehrfach versucht worden, bei Mischung von Salzlösungen, deren Salze sich wechselseitig zersetzen können, indem man die Löslichkeitsverhältnisse oder die Dichtigkeit als Eigenschaft zur Vergleichung benutzte. Allein die angestellten Versuche haben keine stichhaltigen Ergebnisse geliefert, weil die gezogenen Schlüsse auf der ganz unbewiesenen Voraussetzung basirten, daß in

dem Gemenge nachher das Maafs der Eigenschaft sich als das arithmetische Mittel zusammensetze aus den relativen Mengen der Verbindungen, welche das Gemenge bilden, und dem Maafse der Eigenschaft, das diesen einzeln, für sich genommen, zukommt. Eine so einfache Summirung der Eigenschaften findet allerdings bei Mischungen gasförmiger Substanzen statt; allein bei flüssigen Mischungen, auch wenn der Aggregatzustand der einzelnen Mengglieder der nämliche ist, wie jener des Gemisches, da hat sie in voller Schärfe wohl niemals Gültigkeit. Darnach würde folgen, dafs die Theilchen der verschiedenen Mengglieder keine Anziehung aufeinander ausübten, und doch zeigt der Umstand, dafs sich die Mengglieder zu einer homogenen Flüssigkeit vermengen, unzweifelhaft eine solche an; auch ersieht man unzweideutig, dafs dieselbe unter Umständen selbst bei blofsen Mischungen sehr merckliche Werthe besitzen müsse, schon z. B. aus den sehr auffälligen Contractionen, welche beim Verdünnen von Salzlösungen eintreten. — Anderseits fand man nicht die Mittel um die Werthe der Aenderungen der Eigenschaften zu bestimmen, welche in Folge eben dieser Aufeinanderwirkung eintreten.

Es hat in jüngster Zeit Prof. Than in den Mittheilungen der ungarischen naturwissenschaftlichen Gesellschaft ¹⁾ einschlägige Versuche mitgetheilt, aus welchen er, nach den Löslichkeitsverhältnissen, für die Salze KCl und $NaSO_4$, ferner KCl und $NaNO_3$, wahrscheinlich zu machen sucht, dafs weder diese Verbindungen, noch deren totalen Umsetzungsproducte in einem wässrigen Gemische unverändert nebeneinander bestehen können, sondern dafs sie in solchem eine partielle wechselseitige Zersetzung im Sinne Berthollet's erleiden. — Gegen die Stichhaltigkeit dieser Folgerung läfst sich der eben erhobene Einwand geltend machen.

Than wog von den im ersten Falle möglichen vier Salzen, KCl , $NaSO_4$, $NaCl$, KSO_4 , einander aequivalente Gewichtsmengen ein, und bestimmte die kleinsten Wassermengen, die bei einer bestimmten Temperatur nöthig sind,

1) *Magyar természettudományi társulat közlönye* 1865, Bd. 5, S. 29.

um diese *einzel*n gerade zu lösen; er vermengte hierauf die nämlichen absoluten Gewichtsmengen der ersten beiden Salze und ermittelte die Wassermenge, welche das Gemische zu seiner Lösung bei der vorigen Temperatur erforderte. Unter der Voraussetzung, daß die Löslichkeitsverhältnisse eines Salzes durch die Gegenwart eines anderen in der Mischung *nicht abgeändert* werden, wäre diese Wassermenge, falls die angewendeten Salze unverändert in der Lösung enthalten wären, oder sich darin total umsetzen, gleich der Summe der vorhin für die ersten, oder für die letzten beiden gefundenen Wassermengen, während, wenn sie sich partiell zersetzen, irgend eine zwischen diesen beiden Gränzmengen liegende Wassermenge erforderlich wäre. — Die beiden Gränzwerthe ergaben sich in dem gegebenen Falle als ziemlich weit auseinanderliegend und jener der Salzcomplexion $KCl + NaSO_4$ entsprechende, als den kleinern. — Than fand nun in Wirklichkeit diese (hypothetisch) kleinste Wassermenge zur Lösung des Salz-Gemisches nicht hinreichend, während sich dasselbe, obwohl schwierig, nach einiger Zeit dennoch in einer Menge Wassers löste, welche die Mitte zwischen den beiden Gränzmengen einnimmt; er schließt hieraus, daß beim Lösen eine partielle Zersetzung erfolgt sey, so daß in der Mischung die vier Salze KCl , $NaSO_4$, $NaCl$, KSO_4 entstanden seyen, wobei, unter der gemachten Annahme, die gefundene Wassermenge dem Falle entspricht, daß alle diese Salze untereinander im Verhältnisse ihrer Aequivalentgewichte stehen. — Dieser Fall ist ein ganz specieller unter den unendlich vielen, welche bei partieller Zersetzung möglicher Weise eintreten können.

Es ist indessen einzusehen, daß die gezogene Folgerung nur dann zulässig ist, wenn die Voraussetzung, auf die sie gestützt wird, bewiesenermaassen richtig ist. Nun ist aber jedenfalls zu berücksichtigen, daß Löslichkeit einer Substanz zu einer anderen, durch die Gegenwart einer dritten im Gemische, welche mit keiner dieser eine chemische Verbindung eingeht, oft sehr beträchtliche Abänderungen erleidet; und so lange daher nicht der Nachweis geliefert wird, daß in dem

gegebenen Falle der Einfluß dieses Momentes gleich Null sey, oder dessen Werth bestimmt, läßt sich aus der beobachteten Abweichung der Löslichkeit des Gemisches von jener der angewendeten beiden zersetzbaren Salze für sich oder jener ihrer totalen Umsetzungsproducte, auch nicht angeben, *ob überhaupt*, und in *wie weit* diese Aenderung einer theilweisen chemischen Zerlegung zu den möglichen vier Stoffverbindungen zuzuschreiben sey. Es ist immerhin möglich, daß das Gemisch einen der beiden Gränzfälle darstelle und die gefundene Abweichung von den hierfür vorausgesetzten Werthen *nur* eine Folge der gegenseitigen Einwirkung der dann vorhandenen und bloß gemischten Salze sey. Than hebt selbst diese Unsicherheit hervor, glaubt aber wegen der Größe und Art der gefundenen Abweichung, diesen letzten Fall ausschließen zu müssen und die Abweichung nicht anders, als durch das Statthaben partieller Zerlegung erklären zu können. — Es kann indessen nicht geläugnet werden, daß die Löslichkeit einer Substanz durch die Gegenwart fremder in Mischungen unter Umständen wesentliche Veränderungen erleidet. Alsdann sind aber Versuchswerthe über die Einflußnahme dieses Momentes unbedingt erforderlich.

Than fand die nämliche Wassermenge zur Lösung erforderlich, wenn er ursprünglich die den vorigen äquivalenten Gewichtsmengen Na Cl und K SO_4 vermengte; woraus hervorgeht, daß sich in der Lösung immer die nämliche Salzcomplexion herstellt, mögen die nämlichen Stoffe ursprünglich in was immer für einer Verbindungsweise angewendet werden. Dieses Resultat, *a priori* wahrscheinlich, steht in völligem Einklange mit jenem aus den Graham'schen Diffusionsversuchen folgenden, wonach sich hinsichtlich der Diffusionsverhältnisse die Lösung der in äquivalenten Mengen gemischten Salze Na Cl und K SO_4 ganz so verhält, wie jene, welche aus einer Mischung äquivalenter Gewichtsmengen K Cl und Na SO_4 hergestellt wird. Das Nämliche ergibt sich auch aus den Versuchen von Ger-

land ¹⁾, der zeigte, daß die Dämpfe äquivalenter Mischungen der Lösungen eben der vorigen Substanzen, so wie ferner einerseits von Na Cl- und KNO₃-Lösung, und andererseits K Cl- und NaNO₃-, und ebenso von NaSO₄- und KNO₃-Lösung und ihrer totalen Umsetzungsproducte, unter gleichen äußeren Verhältnissen, gleiche Spannkkräfte besitzen.

Die nämlichen Versuche über die Löslichkeit, wie bei den erstgenannten beiden Salzen, stellte Than auch mit K Cl und NaNO₃ an. Hier fand er aber, daß sich das Gemische schon an einer Wassermenge löste, welche etwas kleiner war, als der Mittelwerth zwischen den beiden hypothetischen Gränzmengen.

Auch aus den Dichtigkeitsverhältnissen suchte Than, nach analoger Methode, näheres über den chemischen Vorgang beim Vermischen von K Cl- und NaSO₄-Lösung zu erfahren. Indessen hält er selbst die hiernach gewonnenen Werthe in Hinsicht der fraglichen Verhältnisse nicht für Aufschluß gebend. Die Mischung zeigte inerklich *größere* Dichtigkeit, als sie der gemachten Voraussetzung nach der *größere* unter den beiden Gränzwerten besitzen könnte; — woraus eben unzweideutig hervorgeht, daß, wie immer sich auch die Stoffe in der Mischung zu Salzen gruppieren mögen, jedenfalls die gebildeten ungleichen Salztheilchen selber eine merkliche gegenseitige Anziehung ausüben.

Einwände anderer Art, als die eben erhobenen, treffen die sehr sinnreichen Versuche, welche J. H. Gladstone ²⁾ vornahm, um mit Hülfe der ungleichen Diffusionsfähigkeit, über die Zersetzungsergebnisse beim Vermischen zersetzbarer Salzlösungen Aufschluß zu erhalten. Er löste äquivalente Gewichtsmengen zweier solcher Salze, AB und A'B', in Wasser auf, und fügte über das Gemisch eine Schicht reinen Wassers. Hatten sich die Salze nicht, oder total umgesetzt, so mußten, wenn die ungleiche Diffusionsgeschwindigkeit der Stoffe selbst keine weitere Spaltung bewirkte,

1) Pogg. Ann. d. Physik und Chem. Bd. 124, S. 179.

2) Chem. News. Bd. II, S. 97.

jedenfalls nach einiger Zeit in den einzelnen Wasserlagen immer je *zwei* Stoffe im Aequivalentverhältnisse zu einander stehen: im ersten Falle A und B , dann A' und B' , im letzten, wenn sich nämlich die Salze zu jenen AB und $A'B$ umgesetzt hätten, A und B' , sowie A' und B . Er analysirte die überstehende Flüssigkeitsschichten, fand jedoch dieses Verhältniß nicht herrschend, indem da keine einzige der vier Substanzen zu den anderen mehr in dem geforderten Gewichtsverhältnisse stand. Daraus schloß er, daß beim Mengen partielle Zersetzung erfolgt sey und sich, der Berthollet'schen Ansicht gemäß, die vier möglichen Salze AB , $A'B'$, $A'B$, $A'B'$ gebildet hätten, die mit verschiedener Geschwindigkeit in das Diffusionsmedium gewandert seyen. — Ausgehend von den Diffusionscoëfficienten, welche diesen Salzen *einzel*n gegen Wasser zukommen, versuchte Gladstone das relative Mengenverhältniß, in dem sie in der ursprünglichen Mischung gemengt seyn mußten, damit das in den überstehenden Lagen nach einiger Zeit angetroffene Verhältniß der einzelnen Stoffe sich herstellen konnte, zu berechnen. — Diese Berechnung ist aber gewiß unstatthaft, weil der Diffusionscoëfficient jedes Salzes durch die Gegenwart der anderen Verbindungen sicherlich abgeändert wird. Die Voraussetzung würde sonst zu der Folgerung führen, daß die Molecüle der verschiedenen Salze gar keine Anziehung aufeinander ausübten.

Aber selbst in qualitativer Beziehung lassen Gladstone's Versuche, wie mir scheint, die Frage ganz unentschieden, weil die Erklärung, die er von der gefundenen Thatsache giebt, keineswegs die *einzig*e ist, die zulässig ist. — Ist es mit ausreichender Genauigkeit festgestellt, daß in der That während der Diffusion in den einzelnen Schichten der Flüssigkeit die Componenten A , B , A' , B' , untereinander nicht im Aequivalentverhältnisse vorhanden sind, so ist das der unmittelbare Ausdruck einer chemischen Zersetzung, welche innerhalb der ursprünglich angewendeten Salze in der Weise statt gefunden haben muß, so daß während der Diffusion in den einzelnen Lagen die Stoffe weder in der,

den ursprünglich angewendeten Salzen, noch deren totalen Umsetzung entsprechenden Gruppierung enthalten seyn konnten. Allein dieses Zersetzungsresultat kann eben so gut erst in Folge der Einwirkung jener Kräfte eingetreten seyn, welche die Diffusion veranlassen, d. h. der Anziehung, welche an den Gränzlagen beider Medien von den Wassertheilchen auf jene der verschiedenen Componenten der Mischung, und umgekehrt, in *sehr verschiedenem* Maasse ausgeübt wird. Es ist da, allen Verhältnissen nach, sehr leicht möglich, — und der Gegenbeweis wird sich kaum führen lassen — daß jene von Gladstone zur Erklärung vorausgesetzte Stoff-Gruppierung zu den möglichen vier Salzen, ganz wesentlich erst unter dem Einflusse jener ganz eigenthümlichen, unsymmetrischen Anziehungsverhältnisse eingetreten sey, die jedenfalls innerhalb der diffundirenden Medien so lange herrschen, als die Ausgleichung noch nicht erfolgt ist. — Auch wäre es keineswegs undenkbar, daß durch die Diffusion nicht nur eine Trennung der ungleichen und bloß gemischten Salzmoecüle bewirkt, sondern diese selber weiter in ihre Componenten zerlegt würden, welche letztere dann mit ungleicher Geschwindigkeit weiter wanderten.¹⁾ Der Umstand, daß bei den *einzelnen* Salzen keine Zerlegung der Salzmoecüle durch die Diffusion erfolge, vermag den Einwand noch keineswegs zu entkräften, da in dem *Gemische* von Salzen die ungleichen Theilchen in den einzelnen Verbindungen jedenfalls mit anderer, und unter bestimmten Umständen mit *geringerer* Stabilität aneinander gehalten werden, als für sich. Es kann da der Fall ganz leicht eintreten, daß die Anziehungsdifferenz der Theilchen des Diffusionsmediums auf diese größer wird, als die in Folge des Vorhandenseyns der übrigen Theilchen des Salzgemisches verringerte Kraft, mit der sie aneinander

1) Daß in der That nicht nur Mischungen, sondern auch wahre chemische Verbindungen, deren Theilchen mit lockerer Verwandtschaft aneinander gebunden sind, durch Diffusion zerlegt werden können, dieß haben Graham's Versuche an Alaunlösungen auf das Unzweideutigste dargethan.

gehalten werden, wobei dann nothwendig Spaltung erfolgen muß.

Es ist kaum zu erwarten, daß durch die Diffusionsversuche in der angeregten Frage Aufschluß erlangt werde, weil durch den Vorgang selber die Lagerungsverhältnisse der Theilchen in dem zu untersuchenden Medium geändert werden, ohne daß es abzusehen wäre, wie man das Maas dieses Einflusses bestimmen könnte.

Es existiren meines Wissens keine Untersuchungen, welche der Beantwortung der Frage nach der näheren Verbindungsweise der Stoffe in flüssigen Gemischen solcher Substanzen, welche unter Umständen zerlegend aufeinander einwirken, näher gerückt wären, als die eben besprochenen; denn auch die citirten Versuche von Graham und jene von Gerland, welche man als Bestätigung der Ansichten Berthollet's über Wechselzersetzungsvorgänge angesehen hat, beweisen, wie mir scheint, doch nur, daß sich die nämliche Stoffverbindung erzeugt, wenn Mischungen, wie die untersuchten, aus gleichen Mengen der nämlichen Elementarbestandtheile hergestellt werden, mag man dazu diese Substanzen *ursprünglich* in irgend einer ihrer Verbindungsweisen anwenden; sie geben aber keinen Aufschluß, *welche* die entstehende Verbindungsform ist, unter den unendlich vielen möglichen. — Die Beantwortung dieser Fragen möglichst frei von hypothetischen Voraussetzungen zu versuchen, diess war der Vorwurf, den ich mir in gegenwärtiger Arbeit gestellt habe. — Es soll zunächst die Methode, welche hierfür gewonnen wurde, entwickelt, und dann die Versuche mitgetheilt werden, die nach ihr an einem bestimmten Beispiele durchgeführt wurden.

Es ist vorhin allgemein die Möglichkeit angedeutet worden, daß durch physikalische Beobachtung die in Rede stehende Frage beantwortet werde könne. Nachdem die gegenseitiger Einwirkung fähigen Substanzen vermengt wurden, ist die entstehende Mischung jedenfalls ein Gemische der erzeugten oder unverändert gebliebenen Verbindungen oder einfachen Stoffe, und es handelt sich nun darum, einen

Ausdruck zu finden für die Relation, in welcher das Maafs einer Eigenschaft der Mischung zu den relativen Mengen der näheren Mengtheile steht. In einer Mischung nun ändern sich die Eigenschaften stetig, wenn die Mengen der Mengglieder variiert werden; es ist also jedenfalls das Maafs einer physikalischen Eigenschaft derselben abhängig von den relativen Mengen der Mengtheile; — wie immer auch die Function, welche diese Abhängigkeit ausdrückt, beschaffen seyn mag, nothwendig mufs sie in der allgemeinen Form:

$$\begin{aligned}
 M = f(x, y, \dots) = & a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots \\
 & + b_1 y + b_2 y^2 + b_3 y^3 + \dots \\
 & + \alpha_2 xy + \alpha_3 x^2 y + \dots \\
 & + \beta_3 xy^2 + \dots \\
 & + \dots\dots\dots
 \end{aligned}$$

enthalten seyn, worin $x, y \dots$ die relativen Mengen z. B. Gewichtsmengen der Mengtheile; M den nach irgend einer Einheit gemessenen Betrag einer Eigenschaft an der Mischung; $a_0, a_1, a_2, a_3 \dots, b_1, b_2, b_3 \dots, \alpha_2, \alpha_3, \beta_3 \dots$ Constante sind, welche je von der Natur der Mengtheile und der vorliegenden physikalischen Eigenschaft abhängen. — Bei gemessenem M kann, wenn die weiteren Coëfficienten bekannt sind, $x, y \dots$ ermittelt werden, sobald man allgemein so viele Eigenschaften als Unbekannte sind, untersucht.

Aber bei der zu untersuchenden Frage reicht die Beobachtung einer einzigen physikalischen Eigenschaft schon aus, weil aus der Natur des Falles Beziehungen resultiren, welche immer alle die Unbekannten durch eine einzige auszudrücken erlauben. Es soll nun die weitere Durchführung an einem präcisirten Falle entwickelt werden, und zwar lege ich der Betrachtung den Fall zu Grunde, wobei zwei Verbindungen, die sich wechselseitig umsetzen können, gemischt werden mögen. Die Methode läfst sich dann von diesem allgemeineren Falle leicht auf die einfacheren Verwandtschaftsvorgänge übertragen.

Gesetzt man habe eine Mischung hergestellt, indem die wässrigen Lösungen zweier Salze z. B. von Chlorkalium und schwefelsaurem Natron, mit einander vermischt wurden, und

es habe sich hierbei Nichts ausgeschieden. Unter den bestehenden Verhältnissen darf angenommen werden, daß die Mischung nur ein Gemenge folgender chemischen Verbindungen sey:



da Doppelverbindungen dieser oder verschiedener Hydrate, für sich wenigstens, bei den gewöhnlichen äußeren Verhältnissen unter denen der Versuch ausgeführt werden soll, nicht bekannt sind. Sey nun x die Gewichtsmenge Na Cl, die in 100 Gew. Th. der Mischung enthalten ist, y , z und u jene von Na SO₄, K Cl und K SO₄, so besteht die Aufgabe darin, diese vier Größen ihrem Zahlenwerthe nach zu finden. Diese vier Unbekannten lassen sich aber auf eine einzige unter ihnen zurückführen, durch nachstehende Relationen, die man der Sachlage nach aufzustellen im Stande ist.

Wenn beim Mengen der Lösungen von K Cl und Na SO₄ eine Zersetzung eintritt, so müssen nothwendig die gebildeten Na Cl und K SO₄ Mengen zu einander im Verhältnisse ihrer Atomgewichte stehen, also:

$$u = x \cdot \frac{\text{K SO}_4}{\text{Na Cl}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

Bezeichnet man ferner die auf 100 Th. Mischung reducirte Gewichtsmenge des ursprünglich angewendeten Na SO₄ mit p_1 und jene des ursprünglich angewendeten K Cl mit p_2 , so folgt, da Nichts ausgeschieden wurde:

$$y = p_1 - x \cdot \frac{\text{Na SO}_4}{\text{Na Cl}} \quad . \quad . \quad . \quad (2).$$

und

$$z = p_2 - x \cdot \frac{\text{K Cl}}{\text{Na Cl}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

Da nun p_1 und p_2 aus dem Gewichtsverhältnisse bekannt sind, in dem die beiden Lösungen von bekanntem Salz-Gehalte gemischt wurden, so reducirt sich die Lösung der Frage auf die Ermittlung einer *einzigen* dieser Unbekannten, zu deren Bestimmung eine *einzige* physikalische Eigenschaft hinreicht.

Gesetzt nun, man hätte für die Mischung den nach einer

gewissen Einheit gemessenen Werth einer solchen Eigenschaft = M gefunden; es ist dann dieser nach dem Vorigen:

$$M = f(x, y, z, u) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots \left. \begin{array}{l} + b_1 y + b_2 y^2 + \dots \\ + c_1 z + c_2 z^2 + \dots \\ + d_1 u + d_2 u^2 + \dots \\ + \alpha_2 xy + \dots \\ + \beta_2 xz + \dots \\ + \gamma_2 xu + \dots \\ + \delta_2 yz + \dots \\ + \varepsilon_2 yu + \dots \\ + \zeta_2 uz + \dots \end{array} \right\} (4).$$

Hieraus bestimmen sich die Werthe von x , y , z und u mit Hülfe der Gleichung (1), (2), (3), sobald die Constanten der Reihe, deren Glieder bei nicht zu grossem Salz-Gehalte jedenfalls sehr bald unmerklich werden, ihrem Zahlenwerthe nach ermittelt sind. Zunächst ergeben sich die an die Potenzen der einzelnen Variablen gebundenen Coefficienten durch Beobachtung derselben Eigenschaft für die Mischung von Wasser mit je einem der vier Salze NaCl , NaSO_4 , KCl , KSO_4 , bei variirtem bekannten Procent-Gehalt. Die obige Reihe gilt nämlich für alle beliebigen Werthe der Variablen, also offenbar auch dann noch, wenn $y = 0$, $z = 0$, $u = 0$ d. h. Wasser mit Chlornatrium gemengt wird; dann fallen in (4) alle Glieder bis auf die in der obersten Reihe stehenden weg, und der Werth den die physikalische Eigenschaft der Mischung dann zeigt, M_* ist gleich

$$M_* = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots$$

indem nun bei verschiedenem bekannten x der Werth von M_* ausgemittelt wird, findet man aus den Beobachtungszahlen auf bekannte Weise die Zahlenwerthe von a_0 , a_1 , $a_2 \dots$ — Ganz das Nämliche gilt auch für die übrigen Salze KCl , KSO_4 , NaSO_4 . Aus der Mischung jedes einzelnen mit Wasser ergeben sich dann die weiteren Coefficienten b_1 , b_2 , b_3 , c_1 , $c_2 \dots d_1$, $d_2 \dots$ a_0 ist der Werth endlich, den M annimmt, wenn $x = 0$, $y = 0$, $z = 0$, $u = 0$

wird, d. h. der Werth der betreffenden Eigenschaft an reinem Wasser.

Es blieben noch die an die binären, terären und weiteren Combinationen der Variablen gebundenen Coëfficienten zu bestimmen übrig. Diese könnten, da nur einige Salzcombinationen mit bekanntem Gehalte herstellbar sind, nur zum Theile, und auch dann nur durch äußerst zahlreiche Versuche ermittelt werden. Allein es läßt sich auch ohne sie eine Relation zwischen den Unbekannten gewinnen, die nur auf bestimmbaren Elementen fußt, welche durch einige wenige Beobachtungen gefunden werden können.

Wenn nämlich, wie es sehr wahrscheinlich ist, bei Verminderung der Concentration chemische Umsetzungen zwischen den Salzen nicht stattfinden, so ändert sich, sobald man die Mischung mit Wasser verdünnt, nur der Gesamtprocentgehalt, während das Verhältniß zwischen x , y , z und u dabei das nämliche bleibt. Die Aenderung der physikalischen Eigenschaft bei sich ändernder Verdünnung ist dann nur abhängig von der Summe dieser Größen und die Abhängigkeit kann wieder ausgedrückt werden durch die Reihe

$$f(x+y+z+u) = a_0 + m_1(x+y+z+u) + m_2(x+y+z+u)^2 + \dots$$

Diese Function ist, da ja die Eigenschaft die nämliche ist, nur ein specieller Fall der vorhin aufgestellten allgemeinen (4); sie muß in ihr enthalten seyn, und daraus folgt:

$$\begin{aligned} a_0 &= a_0 \\ m_1(x+y+z+u) &= a_1x + b_1y + c_1z + d_1u \quad \dots \quad (5) \\ m_2(x+y+z+u)^2 &= a_2x^2 + b_2y^2 + c_2z^2 + d_2u^2 + \alpha_2xy \\ &\quad + \beta_2xz + \gamma_2xu + \delta_2yz + \epsilon_2yu + \zeta_2uz \\ &\quad \dots \end{aligned}$$

Die Relation (5) enthält nun, außer den zu suchenden Unbekannten, lauter bestimmbare Elemente und bietet die Lösung der erstrebten Aufgabe. Der Coëfficient m_1 ergibt sich durch Beobachtung des Werthes der physikalischen Eigenschaft bei bekanntem Verdünnungsverhältnisse der ursprünglichen Mischung, deren Gesamtprocentgehalt $= p_1 + p_2$ gleichfalls bekannt ist.

Es ist $a_0 + m_1(x + y + z + u)$ der Ausdruck der geometrischen Tangente am Anfangspunkte der ebenen krummen Linie, welche bei dem bestimmten Salzverhältnisse geometrisch die Abhängigkeit der in Rede stehenden physikalischen Eigenschaft mit sich änderndem Gesamtsalzgehalte ausdrückt; es wird m_1 dem wahren Werthe um so näher stehen, bei je kleinerem Salzgehalte, oder Abscisse, wenn man den Werth der zugehörigen Ordinate mißt; anderseits gestaltet sich aber dann der Einfluß der unvermeidlichen Beobachtungsfehler immer ungünstiger, so daß durch diesen Factor ein gewisser, nur empirisch feststellbarer, kleinster Salzgehalt bestimmt wird, unterhalb welchem Bestimmungen der Genauigkeit nur Eintrag thäten. Das Nämliche gilt hinsichtlich der practischen Bestimmung der Coëfficienten a_1, b_1, c_1, d_1 .

Substituirt man in Gleichung (5) die Werthe von y, z und u aus den früheren, so erhält man

$$m_1(p_1 + p_2) - (p_1 b_1 + p_2 c_1) \\ = \left(a_1 - b_1 \cdot \frac{\text{Na SO}_4}{\text{Na Cl}} + d_1 \cdot \frac{\text{K SO}_4}{\text{Na Cl}} - c_1 \cdot \frac{\text{K Cl}}{\text{Na Cl}} \right) x \quad (6).$$

woraus unmittelbar die entstandenen Na Cl Mengen x , und mit Hülfe der Gleichungen (1), (2), (3) die Mengen der übrigen Salze y, z und u nach einfacher Substitution gefunden werden können.

Aus der vorstehenden Gleichung ist ersichtlich, daß für die Bedingung

$$a_1 - b_1 \cdot \frac{\text{Na SO}_4}{\text{Na Cl}} + d_1 \cdot \frac{\text{K SO}_4}{\text{Na Cl}} - c_1 \cdot \frac{\text{K Cl}}{\text{Na Cl}} = 0,$$

wobei, wenn die Constanten richtig ermittelt wurden, nothwendig auch der in Gleichung (6) jenseits des Gleichheitszeichens stehende Werth $= 0$ werden muß, die Methode resultatlos bleibt. Es beruht dieselbe lediglich darauf, daß das Maas einer Eigenschaft der Mischung nicht nur von dem relativen Mengenverhältnisse und der Art ihrer *letzten* Bestandtheile, sondern wesentlich noch von der *Gruppierungsweise* dieser zu näheren Verbindungen abhängt. Erfolgt hier beim Mengen ein chemischer Vorgang, so besteht derselbe in Umlagerungen von Substanzen im Verhältnisse ihrer

Aequivalentgewichte, und sobald nun aequivalenten Gewichtsmengen der ausgetauschten Bestandtheile die nämliche Wirkung hinsichtlich der Eigenschaft zukommt, mögen sie an den einen oder den anderen entfernteren Bestandtheil gebunden seyn, so ist das Maafs der Eigenschaft der Mischung immer das nämliche, es mag gar keine oder totale oder partielle Zersetzung nach irgend einem Verhältnisse stattfinden. Für diese Bedingung mufs die obige Relation herrschen; aus dieser *allein* darf aber freilich das Umgekehrte noch nicht gefolgert werden.

Nach der eben entwickelten Methode habe ich für eine Mischung derselben beiden Salzlösungen, welche der vorstehenden Ableitung zu Grunde gelegt wurden, die erforderlichen Beobachtungsreihen durchgeführt; dieselben sollen im Nachstehenden mitgetheilt werden. — Die Gründe, welche von vorne herein die Wahl der genannten Substanzen empfahlen, lagen einerseits in dem Umstande gegeben, dafs die Atomgewichte ihrer Componenten, auf die es bei der Berechnung sehr wesentlich ankommt, nach den überaus sorgfältigen Bestimmungen von Stafs mit sehr grofser Annäherung festgestellt sind; — anderseits darin, dafs die Zahl der Verbindungen, die in der Mischung möglicher Weise gelöst enthalten seyn können, auf die angegebenen vier beschränkt ist, weil Doppel-Verbindungen zwischen ihnen, oder verschiedene Hydrationsstufen unter den bei dem Versuche herrschenden äufseren Verhältnissen, für sich wenigstens, nicht bestehen können, oder doch nicht bekannt sind; wobei dann endlich diese vier möglichen Salze sämtlich solche sind, die sehr leicht in grofser Reinheit gewonnen werden können.

Die Aufgabe erfordert sonach die Bestimmung der Coëfficienten a_1, b_1, c_1, d_1 für eine scharfer Messung fähige physikalische Eigenschaft; die Kenntnifs des Mengenverhältnisses p_1 und p_2 in Gewichtsprocenten, nach welchem die Mischung aus den beiden sich möglicher Weise zersetzenden Salzen hergestellt wird; endlich die Bestimmung

des ersten Verdünnungscoëfficienten m , der Mischung, für die nämliche Eigenschaft.

Zur Ermittlung dieser Verhältnisse wurden zunächst die vier Salze Na Cl , Na SO_4 , K Cl , K SO_4 in möglichster Reinheit dargestellt. Die ersteren beiden aus doppelt kohlensaurem Natron, welches mit reiner Salzsäure, resp. Schwefelsäure gesättigt, eingedampft, worauf dann die erhaltenen Salze mehrmaliger Umkrystallisierung unterworfen wurden. K Cl stellte ich aus vorher durch wiederholtes Umkrystallisiren vollkommen gereinigten chlorsaurem Kali dar, welches zunächst scharf getrocknet und hierauf durch Schmelzung in einem Platintiegel in ersteres verwandelt wurde. Für die letzte Substanz, K SO_4 , erhielt ich ein im Laboratorio des Hrn. Geh.-Rath Bunsen dargestelltes sehr reines Präparat.

Nachdem die Salze auf gewöhnlichem analytischen Wege und vor dem Spectralapparate geprüft, sich als chemisch rein erwiesen hatten, stellte ich mir aus jedem von ihnen größere Mengen ziemlich concentrirter Normallösungen her, deren Salzgehalt durch analytische Bestimmung ermittelt ward. Aus jeder der Normallösungen fertigte ich sodann je drei Verdünnungsstufen durch Vermischen genau gewogener Mengen Lösung und Wasser an; ungefähr 60 bis 90^{mm} Flüssigkeit von jeder, ausreichend zu mehreren Bestimmungen. (Diese Flüssigkeiten wurden bis zu ihrer Verwendung in vollkommen dicht geschlossenen Glasgefäßen vermehrt. Dieselben hatten eingeriebene Glaspfropfen, worüber noch ein dicht anpassender Kautschuckverschluss befestigt war; ich hatte mehrfach Gelegenheit zu erproben, daß sich bei dem Verschlusse die Concentration der Flüssigkeit, selbst nach monatelangem Stehen, nicht um ein Hunderttheil eines Procentes geändert haben konnte). — Nur bei Herstellung der Lösungen der K SO_4 war das beobachtete Verfahren etwas abweichend, indem da die Concentrationsgrade direct durch Zusammenbringen gewogener Mengen des kurz vorher geschmolzenen Salzes und von Wasser hergestellt wurden. Es hätte dies vielleicht auch zweckmäßiger bei den anderen Salzen geschehen können, wenigstens bei den Haupt-

lösungen; allein ich fürchtete dann größeren Fehlern, durch Feuchtigkeitsanziehung beim Abwiegen der Salze, ausgesetzt zu seyn, als bei analytischer Bestimmung. Die analyt. Bestimmung ergab für die Normallösung

des Na Cl den Gehalt an wasser-	24,77	} Mittel 24,75 G.-Th.
freiem Salz in 100 G.-Th. Lösung	24,73	
des K Cl den Gehalt an wasser-	23,30	} Mittel 23,31 G.-Th.
freiem Salz in 100 G.-Th. Lösung	23,32	
des Na SO ₄ den Gehalt an wasser-	7,27	} Mittel 7,30 G.-Th.
freiem Salz in 100 G.-Th. Lösung	7,33	

Die ersteren beiden Salzmengen wurden aus der Chlor-Menge (als Ag Cl gefällt) ermittelt, die letzteren aus der Schwefelsäure-Menge (als Ba SO₄ gefällt).

Es wurden ferner genau abgewogene Mengen K Cl- und Na SO₄-Lösung von bekanntem Gehalte, mit einander gemischt, und von dieser Mischung ebenfalls 3 Verdünnungsstufen hergestellt. Indem die eine der Salzlösungen sehr verdünnt angewendet ward, konnte durch vorsichtiges Zufügen derselben K Cl und Na SO₄ in einem Verhältnisse zur Mischung vereinigt werden, welches von jenem ihrer Aequivalentgewichte nur um Unmerkliches abwich.

Die Flüssigkeiten wurden immer in bedeckt gehaltenem Glaskölbchen gewogen, und beim Verdünnen oder Mischen die zugefügte Wasser- resp. Lösungsmenge durch die Zunahme des Gewichtes bestimmt. — Zu den Wägungen diente eine genaue Staudinger'sche Waage, die bei 50^{gmm}-Belastung auf 0,2^{mm} noch sehr deutlichen Ausschlag gab. Die Wägungen selber sind alle auf luftleeren Raum corrigirt worden.

An diesen verschiedenen Salzlösungen bestimmte ich einerseits die Dichtigkeit, anderseits die Brechungsindices für die Strahlengattungen Li_α, Na_α, Ba_γ der 'Bunsen-Kirchoff'schen Bezeichnungsweise.

Was die Dichtigkeitsbestimmungen betrifft, deren gewonnene Zahlenwerthe ich zunächst mittheilen will, so wurden dieselben mit möglichster Sorgfalt mittelst eines Geißler'schen Pyknometers, an dem ein als Pfropfen dienendes

empfindliches Thermometer die Temperatur im Innern des Gefäßes angab, ausgeführt. Das Apparätchen faßte, bis zur Marke gefüllt, 28,0912⁵^{mm} Wasser von 15° C. Bei der Abgränzung gleicher Flüssigkeitsvolumen stand das Pyknometer in einem großen Wasserbade, in welchem die Temperatur von 15° C. erhalten wurde; — auf Wasser von dieser Temperatur sind die in der nachstehenden Tabelle angeführten Dichtigkeiten bezogen. — Bei den Wägungen wurde die Lufttemperatur im Waageraum und der Barometerstand beobachtet und darnach die Gewichte auf luftleeren Raum corrigirt. — Ich habe bei mehreren der Salzlösungen die Bestimmungen wiederholt, und dabei keine größeren Unterschiede in den berechneten Dichtigkeitswerthen gefunden als 3 in der 5ten Decimalstelle.

Columnne *A* der nachstehenden Tabelle enthält die Angabe des Gehaltes an wasserfreiem Salze in 100 Gew. Th. Lösung; *D* die entsprechenden Dichtigkeiten bei obengenannter Temperatur von 15° C. und Wasser von der nämlichen Temperatur als Einheit.

Tabelle I.

Concentrations-grad	NaCl - Lösung		NaSO ₄ - Lösung		KCl - Lösung		KSO ₄ - Lösung		Mischung von KCl - und NaSO ₄ - Lösung im Verhältniß der Äquivalent-Gew. der gelösten Salze ¹⁾			
	A	D	A	D	A	D	A	D	p ₁ KCl	A	p ₂ NaSO ₄	D
I	2,740	1,01986	2,193	1,02008	1,567	1,01004	1,829	1,01481	0,696		0,664	1,01050
II	4,244	1,03083	4,424	1,04068	3,219	1,02079	3,861	1,03159	1,604		1,529	1,02432
III	5,907	1,04327	7,300	1,06760	6,151	1,04005	6,306	1,05185	3,657		3,485	1,05603

Daraus sind die folgenden Interpolationsformeln berechnet:

für die NaCl-Lösung $M_x = 1 + 0,007314x - 0,0000473x^2 + 0,00000834x^3$

» NaSO₄ » $M_y = 1 + 0,009121y + 0,0000137y^2 + 0,00000073y^3$

» KCl » $M_z = 1 + 0,006343z + 0,0000448z^2 - 0,00000285z^3$

» KSO₄ » $M_u = 1 + 0,007995u + 0,0000723u^2 - 0,00000350u^3$;

endlich für die obige Mischung

$$M_w = 1 + 0,007685(p_1 + p_2) + 0,0000263(p_1 + p_2)^2 - 0,00000056(p_1 + p_2)^3.$$

1) Das wirkliche Mischungsverhältniß in der Normallösung war 3,6573 : 3,4854; nach den Stafs'schen Äquivalent-gewichten berechnet, sollte es seyn 3,6573 : 3,4856.

$$\begin{aligned}
 \text{Es ist demnach } a_1 &= 0,007314 \\
 b_1 &= 0,009121 \\
 c_1 &= 0,006343 \\
 d_1 &= 0,007995 \\
 m_1 &= 0,007685
 \end{aligned}$$

Geht man nun von dem Concentrationsgrade I der Mischung aus, wo $p_1 = 0,664$ und $p_2 = 0,696$ ist, und substituirt man alle diese Werthe in Gl. 6, so erhält man, nach Einsetzung der Stafs'schen Atomgewichtszahlen für Na Cl = 58,51, NaSO₄ = 71,087, KCl = 74,59 und KSO₄ = 8,7167

$$- 0,00002 = 0,00005 x;$$

legt man die concentrirteste der untersuchten Mischungsstufen zu Grunde, so findet man

$$- 0,00009 = 0,00005 x.$$

Der Umstand, daß sowohl der Coëfficient von x , als auch der auf der jenseitigen Seite des Gleichheitszeichens stehende Werth, *beide nahezu gleich Null*, sich ergeben, beweist einerseits, daß meine Versuche mit gleichem Grade der Genauigkeit durchgeführt wurden, anderseits aber auch daß die *möglichen Unterschiede*, welche die Dichtigkeit der Mischung bei den verschiedenen zulässigen Gruppierungen ihrer letzten Bestandtheile darbieten kann, immer nur äußerst kleine Werthe erlangen können, Werthe, die jedenfalls noch innerhalb der Gränzen der Schwankungen fallen, welche die bei der Genauigkeit meiner Versuche möglichen Fehler bedingen; so daß somit aus meinen Dichtigkeitsbestimmungen *keine Beantwortung der in Rede stehenden Frage* erschlossen werden kann. Folgerungen, die sich sonst aus ihnen ergeben, will ich nachher anfügen.

Zu den nämlichen, hinsichtlich der gedachten Frage *negativen* Resultaten führen auch die Beobachtungen, welche ich über die Brechungsverhältnisse derselben Salzlösungen anstellte. — Ein vorzügliches Mefsinstrument, welches ich zu Folge der besonderen Güte des Hrn. Prof. Kirchhoff hierzu benutzen konnte, bot die Möglichkeit zu scharfen Bestimmungen, und sonst empfahl sich schon diese physikalische Eigenschaft zu Untersuchungen meiner Zwecke um

so mehr, als durch Beobachtung der Brechungsverhältnisse mehrerer Lichtarten, was nicht viel mehr Zeit als die einer einzigen erfordert, ebenso viele Controllgleichungen zur Berechnung der gesuchten Unbekannten resultiren, von denen wenigstens zwei von Bedingungen ausgehen, die von einander ganz unabhängig sind.

Es diente zu den Messungen ein vorzügliches Spectrometer von Steinheil, von bekannter Einrichtung, dessen Fernrohr-Axen als vollkommen vertical auf der Axe des Theilkreises stehend, befunden wurden, und dessen Theilkreis mittelst der Nonien directe Ablesungen von 10" gestattete. Das Hohlprisma, im Besitze des Hrn. Geheimenrath Bunsen, der mir dessen Benutzung gütig gestattete, war ebenfalls ein von Steinheil angefertigtes, mit vollkommen plan-parallelen Deckplatten, die durch Adhäsion am Prismenkörper festhingen. Der Planparallelismus der Platten wurde einfach dadurch constatirt, daß das auf den Spalt direct eingestellte Fadenkreuz des Visirfernrohres seine Einstellung unverrückt beibehielt, sobald zwischen diesen und Beleuchtungsfernrohr das nur mit Luft erfüllte Prisma eingeschoben ward. Der brechende Winkel des Prisma betrug $60^{\circ} 0' 45''$. — Die Einstellung geschah nur nahezu auf das Minimum der Ablenkung, und es wurde der Winkel gemessen, den der einfallende Strahl mit der, dem Spalte zugekehrten Prismenfläche einschloß. Diese Beobachtungsart läßt rascheres und zuversichtlich auch genaueres Messen zu, allein die Berechnung der Messungen wird auch zu einer ungleich langwierigeren Arbeit, als bei der sonst gebräuchlichen Methode. — Um die von der wechselnden Temperatur des äußeren Beobachtungsraumes abhängigen Messungen alle für den nämlichen Temperatursgrad erhalten zu können, sind mit jeder Salzlösung mindestens zwei Beobachtungsreihen angestellt worden; eine unterhalb, die andere über 12° C. Hierbei wurde allemal die Temperatur der untersuchten Flüssigkeit an einem empfindlichen Thermometer abgelesen, welches durch die Füllöffnung des Hohlprisma, dieses luftdicht schließend, unten in die Flüssigkeit ein-

tauchte. Aus den gefundenen Werthen sind dann die der Temperatur von 12° C. entsprechenden berechnet, welche sich in der zweiten Hauptcolumnne der nächstfolgenden Tabelle II verzeichnet finden. — Als Lichtquelle wurde die Flamme eines Bunsen'schen Brenners benutzt, in welche mittelst eines Platindrahtes, je nach Bedarf, Perlen von Na Cl, Li Cl, Ba Cl, eingetaucht wurden. Um einerseits die Silbertheilung des Meßinstrumentes vor den verdampfenden Chlorverbindungen zu schützen, anderseits auch um eine lebhaftere Verbrennung in der Flamme zu erzielen, stand der Brenner in einer Blechröhre, die mit dem Kamin des Gebäudes in Verbindung gesetzt war; und um dann die Ausstrahlung der rasch sich erwärmenden Metallröhre unwirksam zu machen, war diese wieder in der Nähe des Instrumentes von einer weiten Papprolle umgeben, die nur vor dem Spalte des Fernrohrs einen Ausschnitt besaß, welcher die Flamme frei liefs. Trotz dieser Mafsnahme konnte indessen eine gelinde Erwärmung des Prisma während der Dauer einer Beobachtungsreihe nicht gänzlich verhindert werden; dieselbe betrug jedoch immer nur sehr wenig, und die größte Fehlerquelle die hieraus hätte erwachsen können, durch Krümmung der Prismenplatten in Folge einseitiger Erwärmung, erwies sich dadurch als unmerklich, indem das von der meistbestrahlten äußeren Prismenfläche reflectirte Spaltbild auch in den extremsten Fällen keine wahrnehmbare Verrückung erkennen liefs. Es ist indessen bei jedem einzelnen Strahle sofort nach der Einstellung die Temperatur, welche die Flüssigkeit in dem Momente zeigte, abgelesen worden. — Zu jeder neuen Füllung wurde zunächst der frühere Inhalt des Prisma's mittelst einer Pipette ausgezogen, hierauf wurde das Prisma mittelst Wasser, und dann reinem Alkohol gut gereinigt und darnach bis zur völligen Trocknifs, trockene Luft durch dasselbe geleitet. — Es wäre in manchen Beziehungen sehr wünschenswerth gewesen, die Beobachtungen an Strahlen von möglichst verschiedener Brechbarkeit vollziehen zu können, es standen mir indessen damals für die seitlichen Theile des Spectrum's

nur Kalium- und Strontium-Licht zu Gebote, deren Linien K_α und Sr allerdings sehr verschiedene Brechbarkeit besitzen; allein selbst bei Anwendung der am meisten flüchtigen Chlorverbindungen konnte ich diese Lichtlinien nicht in genügender Helligkeit herstellen, um auf sie ganz sichere Einstellungen machen zu können; ich mußte mich somit auf den helleren Theil des Spectrums beschränken; und untersuchte für die obengenannten Salzlösungen, die Brechungsindices der hellsten Li, Na und Ba Linie. — Nachstehend sind zuerst die bei den verschiedenen Temperaturen gemessenen Brechungsindices der Salzlösungen angeführt; in der zweiten Hauptcolumnne stehen dann die daraus berechneten, und der Temperatur von 12° C. entsprechenden Mittelwerthe; die Spalte ganz vorne enthält die Angabe des Salzgehaltes der Concentrationsgrade, deren Brechungscoefficienten nebenan stehen. Die Concentrationsgrade sind die nämlichen, welche zu den Dichtigkeitsbestimmungen dienten, mit Ausnahme der mit * bezeichneten; die hierfür besonders hergestellt werden mußten. In der obersten Reihe sind die an reinem destillirten Wasser gemessenen Brechungscoefficienten oben erwähnter Lichtarten verzeichnet. Das Wasser war vor den Versuchen nicht ausgekocht worden¹⁾.

- 1) Fraunhofer fand den Brechungsexponenten der Linien D bei reinem Wasser von $18,75^\circ$ C. $= 1,333577$, und van der Willigen (Pogg. Ann. Bd. 122, S. 191) bei nicht ausgekochtem Wasser von $16,58^\circ$ C. $= 1,33332$, was mit dem von mir gefundenen Werth für Na_α in bester Uebereinstimmung steht; denn berechnet man nach dem am angegebenen Orte von van der Willigen mitgetheilten Beobachtungen über die Aenderung der Brechungscoefficienten von obiger Temperatur bis zu $22,37^\circ$ C. den Werth, den derselbe bei 12° C. einnehmen würde, so gelangt man, auf eine Zahl, welche von meiner Bestimmung nur unmerklich verschieden ist, nämlich auf $1,33372$, während ich hierfür $1,33373$ finde.

Tabelle II.

	Gehalt an wasserfreiem Salz in 100 G. Th. Lösung	Li _α	° C.	Na _α	° C.	Ba _γ	° C.	Mittel bei 12° C.		
								Li _α	Na _α	Ba _γ
HO	—	1,33162 1,33149	9,6 13,6	1,33382 1,33367	9,5 13,6	1,33504 1,33491	9,8 13,5	1,33154	1,33373	1,33496
NaCl-Lösung	2,740	1,33641 1,33635 1,33619	9,6 13,0 15,2	1,33870 1,33862 1,33844	9,6 12,9 14,9	1,33992 1,33984 1,33966	9,8 13,2 15,2	1,33633	1,33860	1,33983
» II.*	5,368	1,34102 1,34083	11,0 13,2	1,34331 1,34327	10,9 13,0	1,34456 1,34448	11,6 13,3	1,34093	1,34329	1,34454
» III.*	8,270	1,34641 1,34613	10,4 13,2	1,34872 1,34852	10,6 13,0	1,34997 1,34980	11,0 13,2	1,34625	1,34860	1,34989
NaSO ₄ -Lösung	2,193	1,33496 1,33476	9,8 14,0	1,33721 1,33699	9,6 13,8	1,33840 1,33815	10,2 14,1	1,33486	1,33708	1,33828
» II.	4,424	1,33825 1,33818 1,33818	11,3 13,4 13,6	1,34045 1,34045 1,34043	11,6 13,2 13,6	1,34176 1,34162 1,34168	11,1 13,4 13,8	1,33823	1,34045	1,34172
» III.	7,300	1,34284 1,34260	10,0 12,4	1,34514 1,34489	9,8 12,2	1,34634 1,34611	10,2 12,6	1,34264	1,34491	1,34617

	Gehalt an wasserfreiem Salz in 100 G. Th. Lösung	Li _α	° C.	Na _α	° C.	Ba _γ	° C.	Mittel bei 13° C.		
								Li _α	Na _α	Ba _γ
K Cl - Lösung	1,567	1,3364 1,33853	11,8 14,0	1,33588 1,33574	11,4 13,8	1,33710 1,33691	12,0 14,1	1,33363	1,33583	1,33710
»	3,219	1,33607 1,33596 1,33582	10,4 12,0 13,0	1,33837 1,33824 1,33809	10,2 11,9 12,9	1,33955 1,33946 1,33928	10,7 12,1 13,2	1,33594	1,33822	1,33943
»	6,151	1,34003 1,33959	11,2 14,2	1,34231 1,34187	11,2 14,3	1,34357 1,34311	11,4 14,3	1,38991	1,34219	1,34348
K SO ₄ - Lösung	1,829	1,33880 1,33884	12,2 12,6	1,33604 1,33604	12,1 12,6	1,33726 1,33730	12,4 12,7	1,33880	1,33604	1,33728
»	3,861	1,33641 1,33627	11,3 13,3	1,33865 1,33655	11,5 13,1	1,33991 1,33978	11,1 13,5	1,33686	1,33862	1,33946
»	6,306	1,33942 1,33917	11,2 14,0	1,34163 1,34140	11,0 13,8	1,34291 1,34285	11,4 14,2	1,33985	1,34155	1,34284
Mischung (K Cl + Na SO ₄)	1,360	1,33854 1,33939	12,0 16,2	1,33577 1,33550	11,9 16,0	1,33699 1,33671	12,4 16,2	1,33354	1,33576	1,33702
»	3,133	1,33612 1,33586	12,3 15,0	1,33839 1,33813	12,2 14,8	1,33960 1,33935	12,4 15,2	1,33615	1,33841	1,33964
»	7,143	1,34191 1,34177	11,6 14,1	1,34420 1,34403	11,4 14,0	1,34551 1,34532	11,6 14,3	1,34189	1,34417	1,34548

Die nachstehenden Interpolationsformeln drücken den Gang der Brechungscoefficienten bei, innerhalb der untersuchten Grenzen, variirendem Salzgehalte aus:

$$\left. \begin{aligned} M_a^{\text{Li}\alpha} &= 1,33154 + 0,001772x - 0,0000137x^2 + 0,00000174x^3 \\ M_a^{\text{Na}\alpha} &= 1,33373 + 0,001785x - 0,0000051x^2 + 0,00000081x^3 \\ M_a^{\text{Ba}\gamma} &= 1,33496 + 0,001786x - 0,0000058x^2 + 0,00000098x^3 \end{aligned} \right\} \text{Na Cl-Lösung}$$

$$\left. \begin{aligned} M_b^{\text{Li}\alpha} &= 1,33154 + 0,001521y - 0,0000051y^2 + 0,00000067y^3 \\ M_b^{\text{Na}\alpha} &= 1,33373 + 0,001550y - 0,0000140y^2 + 0,00000156y^3 \\ M_b^{\text{Ba}\gamma} &= 1,33496 + 0,001492y + 0,0000116y^2 - 0,00000077y^3 \end{aligned} \right\} \text{Na SO}_4\text{-Lösung}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} M_c^{\text{Li}\alpha} = 1,35154 + 0,001278s + 0,0000431s^2 - 0,00000482s^3 \\ M_c^{\text{Na}\alpha} = 1,33373 + 0,001244s + 0,0000746s^2 - 0,00000866s^3 \\ M_c^{\text{Ba}\gamma} = 1,33496 + 0,001327s + 0,0000296s^2 - 0,00000329s^3 \end{array} \right.$$

KCl-Lösung

$$\left\{ \begin{array}{l} M_d^{\text{Li}\alpha} = 1,33154 + 0,001208u + 0,0000192u^2 - 0,00000229u^3 \\ M_d^{\text{Na}\alpha} = 1,33373 + 0,001240u + 0,0000175u^2 - 0,00000279u^3 \\ M_d^{\text{Ba}\gamma} = 1,33496 + 0,001226u + 0,0000229u^2 - 0,00000304u^3 \end{array} \right.$$

K SO₄-Lösung

$$\left\{ \begin{array}{l} M_m^{\text{Li}\alpha} = 1,33154 + 0,001465p + 0,0000052p^2 - 0,00000105p^3 \\ M_m^{\text{Na}\alpha} = 1,33373 + 0,001485p + 0,0000074p^2 - 0,00000150p^3 \\ M_m^{\text{Ba}\gamma} = 1,33496 + 0,001535p - 0,0000169p^2 + 0,00000114p^3 \end{array} \right.$$

Mischung
KCl + Na SO₄

Substituirt man in Gleichung (6) die Werthe, welche die constanten Coëfficienten für den Lichtstrahl Li_α annehmen, so erhält man für die Mischung vom Concentrationsgrade I

$$0,00009 = 0,00005 x$$

und für die dichteste Mischung III

$$0,00049 = 0,00005 x.$$

Wie man sieht, sind die Ausdrücke beiderseits vom Gleichheitszeichen ebenfalls von 0 nur wenig verschieden, was auch hier den Beleg für den annähernd gleichen Grad der Genauigkeit der ausgeführten Messungen liefert. Zugleich ergibt es sich aber auch, daß die Unterschiede von denen die Bestimmung des Werthes von x in der Mischung abhängt, verschwindend klein seyen, so daß die Ermittlung des letzteren aus den gefundenen Relationen unthunlich erscheint. —

Ganz das Nämliche zeigt sich auch, wenn man von den Brechungsverhältnissen der beiden anderen, der Messung unterzogenen Lichtarten ausgeht.

Nach der entwickelten Methode läßt sich sonach weder aus den Dichtigkeits-, noch aus den Brechungsverhältnissen — wenigstens bei der Genauigkeit meiner Messungen — Aufschluß gewinnen über die nähern Stoffvereinigungen, welche sich beim Vermischen der Lösungen von KCl und $NaSO_4$ herstellen. Es ist dieß die Folge einer bestimmten Relation, die hinsichtlich des Einflusses besteht, welchen die letzten Bestandtheile der genannten Substanzen, wenn sie zu Salzen vereinigt, sich mit Wasser zu Lösungen mischen, auf den Betrag, sowohl der Dichte, als der Brechungsindices dieser Lösungen ausüben; einer Relation, die ich nun des Näheren ausführen will.

Es beruht die Lösung der Frage nach der in einem Gemische wechselseitiger Zersetzung fähiger Salzlösungen herrschenden näheren Verbindungsweise der Stoffe auf dem im früheren entwickelten Wege, einzig auf der Voraussetzung, daß der Werth der beobachteten physikalischen Eigenschaft wesentlich beeinflusst sey, durch die Art und Weise, nach

welcher die in den vermengten Salzlösungen gelöst enthaltenen letzten Bestandtheile zu den möglichen Salzen sich vereinigen. Auf jenen Werth der Eigenschaft, welcher dem Lösungsmittel durch die aufgenommenen Stoffe verliehen wird, nehmen diese alle, je nach Maßgabe ihrer stofflichen Natur und relativen Menge, Antheil, und es ist klar, daß, wenn der Antheil, der einer bestimmten relativen Menge jedes dieser Stoffe zukommt, nicht noch außerdem beeinflusst wird durch die Natur desjenigen Bestandtheiles, an dem der Stoff in den möglichen Salzen gebunden auftritt, daß alsdann der Werth der Eigenschaft im Gemische für irgend welche eintretende Gruppierung immer derselbe bleiben müsse. In diesem Falle müssen, wie leicht eingesehen werden kann, zwischen den Lösungen der *einzelnen* Salze, aus denen die Mischung zusammengesetzt seyn kann, bei Vergleichung solcher, die in demselben Gewichtsquantum Lösung äquivalente Salzmengen enthalten, gleichen Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung allemal auch gleiche Differenzen in dem Betrage der betreffenden Eigenschaft entsprechen, d. h. auf den gegebenen Fall übertragen, es muß seyn:

$$M \frac{{}^{\text{Na}}\text{SO}_4}{{}^{\text{Na}}\text{Cl}} - M_x \frac{{}^{\text{Na}}\text{Cl}}{x} = M \frac{{}^{\text{K}}\text{SO}_4}{{}^{\text{K}}\text{SO}_4} - M_x \frac{{}^{\text{K}}\text{Cl}}{x} \quad (7)$$

oder auch:

$$M \frac{{}^{\text{K}}\text{Cl}}{{}^{\text{K}}\text{Cl}} - M_x \frac{{}^{\text{Na}}\text{Cl}}{x} = M \frac{{}^{\text{K}}\text{SO}_4}{{}^{\text{K}}\text{SO}_4} - M_x \frac{{}^{\text{Na}}\text{SO}_4}{{}^{\text{Na}}\text{SO}_4} \quad (8).$$

worin M den Betrag bezeichnet, den die physikalische Eigenschaft an den einzelnen Auflösungen jener Salze erreicht, deren chemisches Zeichen als oberer Index angebracht ist, bei einem Salzgehalte, den der untere Index angiebt; wobei x die relative Menge des in der Kochsalzlösung enthaltenen Salzes ausdrückt. — Für diese Beziehung erhält in der Berechnungsgleichung (6) x , die gesuchte, nach Vermengung der K Cl - und Na SO_4 -Lösung möglicher Weise entstandenen Kochsalzmenge, den Coefficienten 0, und die Gleichung

führt auf $\frac{0}{0}$, da auch der jenseits des Gleichheitszeichens auftretende Werth $= 0$ wird.

Soll die in Gleichung (7) oder ihrer Transformation (8) ausgedrückte Beziehung für alle Werthe, die x annehmen kann, gültig seyn, so müssen, wenn man die Functionen M dort in Reihen mit unbestimmten Coëfficienten entwickelt, einem bekannten Satze zu Folge, auch alle an die gleichen Potenzen der Variablen geknüpften Coëfficienten zu beiden Seiten des Gleichheitszeichens in (7) und (8) einander gleich seyn. Es kann indessen leicht eingesehen werden, daß man zur Prüfung des Statthabens der Beziehungen von den Relationen, welche man, nach dem eben Gesagten, zwischen den Coëfficienten der entwickelten Reihen für die einzelnen Salzlösungen erlangt, nur dann auszugehen hat, wenn diese Coëfficienten selber, auf Grundlage einer großen Zahl von Versuchen sicher bestimmt sind, sonst aber direct Gl. (7) und (8) zu benutzen hat, indem man für, innerhalb der Versuchsreihen liegende, bestimmte Werthe von x , vermittelst der Interpolationsformeln, die Werthe bestimmt und einsetzt, welche M an den einzelnen Salzlösungen hierbei annimmt.

Ich habe diese Rechnung zunächst für die Dichtigkeit ausgeführt, und gebe in der folgenden Tabelle eine Zusammenstellung der Werthe, welche M , zu Folge der früher angeführten Messungen, für die in der ersten Columnne verzeichneten Werthe von x erlangt, wobei x den Salzgehalt der Kochsalzlösung in Gewichtsprocenten ausdrückt. Daneben finden sich in der mit corr. überschriebenen Columnne jene Werthe angeführt, welche unter diesen Verhältnissen zur Erfüllung der in der Gl. (7) ausgedrückten Beziehung erforderlich sind, damit nämlich bei den aufgeführten Verdünnungsgraden die Differenzen der Dichte zwischen äquivalenten $K SO_4$ - und $K Cl$ -Lösungen derjenigen zwischen $Na SO_4$ - und $Na Cl$ -Lösungen gleich würden.

Tabelle III.

$\frac{0}{0}$ x	$\frac{M}{x}$ NaCl		$\frac{0}{0}$	$\frac{NaSO_4}{x}$ $\frac{NaSO_4}{NaCl}$		$\frac{0}{0}$	$\frac{M}{x}$ KCl $\frac{KCl}{NaCl}$		$\frac{0}{0}$	$\frac{M}{x}$ KSO ₄ $\frac{KSO_4}{NaCl}$	
	gef.	corr.		gef.	corr.		gef.	corr.		gef.	corr.
1.	1,00728	1,00726	1,215	1,01110	1,01112	1,275	1,00815	1,00817	1,490	1,01205	1,01203
3.	1,02174	1,02169	3,645	1,03346	1,03351	3,824	1,02476	1,02481	4,469	1,03669	1,03664
5.	1,03643	1,03642	6,075	1,05608	1,05619	6,374	1,04165	1,04166	7,449	1,06134	1,06133

Man sieht, daß die gefundenen Werthe von jenen zur Erfüllung der erwähnten Relation erforderten nirgend um mehr als 0,00005 abweichen. Früher wurde angegeben, daß die Fehlergränze bei jeder einzelnen Dichtigkeitsbestimmung 0,00003 betrage; eine zweite viel merklichere Fehlerquelle rührt aber daher, daß der Salzgehalt in den Normallösungen nach den analytischen Bestimmungen nicht ganz sicher festgestellt werden konnte; hierdurch können die gefundenen Werthe der Dichte bei allen Lösungen derselben Substanz entweder *alle* niedriger oder höher erscheinen, als es in Wahrheit diejenigen sind, welche den in Rechnung gesetzten Salzgehalten entsprechen, da sonst noch bei Her- stellung der Verdünnungsstufen im Verdünnungsverhältnisse nur Fehler begangen werden konnten, die

sich in Bezug der Dichte nicht mehr merklich machen. — So geben z. B. die beiden Bestimmungen des Salzgehaltes der Normallösung des Na SO_4 diesen um 0,06 Proc. von einander verschieden an, wonach es wahrscheinlich ist, daß der in Rechnung gesetzte Mittelwerth um nicht mehr als $\pm 0,015$ Proc. vom wahren abweiche, und dem entspricht für diese Concentrationsstufe ein Unterschied in der Dichtigkeit von $\pm 0,00014$. — Es fallen sonach die an sich sehr geringen Abweichungen zwischen den aus den Messungen hervorgehenden Dichtigkeitswerthen und jenen, welche erforderlich sind um der Rel. (7) und (8) Genüge zu leisten, jedenfalls noch weit innerhalb der Gränzen der möglichen Beobachtungsfehler; so daß die Gültigkeit der Relation, so weit als der Umfang und die Genauigkeit der gemachten Bestimmungen reicht, als hinreichend sicher gestellt erscheint. Es verweist dieselbe auf eine sehr *einfache Weise*, nach welcher sich die Kräfte, mit denen die Salzmoecile auf jene des Lösungsmittels wirken, als die Resultirenden zusammensetzen aus jenen Wirkungstendenzen, welche den Theilchen der einzelnen Salzbestandtheile sowohl unter einander als zu jenen des Lösungsmittels zukommen. Sie zeigt, daß der Antheil, welchen innerhalb der Bestimmungsgränzen gelegene, gegebene rel. Mengen der einzelnen obengenannten Salzbestandtheile, die in den untersuchten Lösungen in verschiedener Association zu Salzen verbunden sind, auf den Betrag der Dichtigkeit jener Lösungen nehmen, *unabhängig sey von der Natur der mit verbundenen Bestandtheile* und denselben Werth in allen jenen Fällen einnehme, wo in demselben Quantum Lösung die gleiche Menge eines solchen Bestandtheiles in dem einen Falle an den einen, im andern an den andern unter den übrigen gebunden ist, sobald diese letzteren zu einander in gleichem Verhältnisse ihrer Atomgewichte stehen; oder daß z. B. eine, in gleichem Quantum Lösung enthaltene, bestimmte Gewichtsmenge der Atomgruppe SO_4 in Hinsicht der Dichte denselben Einfluß ausübt, wenn sie in einem Falle an eine bestimmte Anzahl K-, oder im anderen an die gleiche Anzahl Na-Atome gebunden

ist. — Jene Salzlösungen, welche nach Rel. (7) und (8) verglichen werden, enthalten in demselben Lösungsquantum die nämliche Anzahl Theilchen der aufgelösten Salze; ist demnach zu Folge dieser Beziehung der Unterschied in der Dichtigkeit zwischen den Lösungen der angeführten, verschiedenartigen Salzen dann derselbe, wenn selbe in ihrer chemischen Zusammensetzung um das Gleiche verschieden sind, so zeigt dieß, daß unter den Verhältnissen die Räume, welche die Atome der nämlichen Stoffart einschließen, unabhängig sind von der chemischen Association dieser Theilchen, und in jeder der untersuchten Verbindungsweisen dieselbe GröÙe einnehmen. Diese Räume ändern sich, sobald das relative Verhältniß der Theilchen zu jenen des Auflösungsmittels geändert wird, aber da die Relationen auch bei verschiedener Verdünnung sich gültig erwiesen, so hängt die Aenderung des Atomvolumen auch nur von jener ab, und erfolgt in allen den untersuchten Verbindungsweisen in gleichem Maafse. Der Werth kann ferner ein anderer seyn, sobald in den Verbindungen selber die Composanten in anderem Verhältnisse vereinigt sind, z. B. Verbindungen verschiedener Ordnung darstellen.

Bei dieser einfachsten Interpretation läßt sich aus den gemachten Bestimmungen nach Gl. (7) und (8) der Unterschied des Einflusses angeben, den bei verschiedenen Verdünnungsverhältnissen in den wäßrigen Auflösungen zu einander im Verhältnisse ihrer Atomgewichte stehende Mengen von SO_4 und von Cl , oder von K und von Na , in Hinsicht der Dichtigkeit der Lösungen ausüben, wenn selbe darin in den angegebenen binären Verbindungen enthalten sind. Hierbei zeigt sich der Einfluß um so größer, je größer das Atomgewicht der Substanz ist, so daß die Differenzen in dem Sinne positiv ausfallen. — Nachfolgend sind die Gl. (7) und (8) entsprechenden Dichtigkeits-Unterschiede angegeben, wobei für x , wie in der letzten Tabelle, die Werthe von 1, 3, 5 Gewichtsprocenten angenommen wurden. Die Unterschiede ergeben sich unmittelbar aus den in der letzten Tabelle zusammengestellten corr. Werthen.

Tabelle IV.

x	Dichte-Diff. nach Rel. 7) zwischen aequiv. Na SO_4 - u. Na Cl - oder K SO_4 - u. K Cl -Lösungen	Dichte-Diff. nach Rel. 8) zwischen aequiv. K SO_4 - u. Na SO_4 - oder K Cl - u. Na Cl -Lösungen
1.	0,00386	0,00091
3.	0,01182	0,00312
5.	0,01967	0,00524

Man ersieht, daß die Unterschiede mit wachsender Concentration zunehmen.

Es erscheint von Interesse die im Vorhergehenden besprochene Beziehung hinsichtlich ihrer weiteren Gültigkeit durch ausgedehntere, genaue Bestimmungen zu prüfen. In dieser Absicht unterzog ich die von Gerlach ¹⁾ und Kremers ²⁾ an den wässrigen Lösungen zahlreicher Salze der Alkalien, alkal. Erden und einiger Metalle, vollführten Dichtemessungen, einer kurzen, einschlägigen Berechnung; dieselbe ergab für niedere Salzgehalte mit Obigem ganz im Einklang stehende Resultate; bei höheren Salzgehalten zeigten sich indessen allerdings, bei einigen der verglichenen Salzlösungen früher, bei anderen später, merkliche Unterschiede. Im Allgemeinen erschienen dieselben eher da, wo zwischen den ungleichen Bestandtheilen der verglichenen Salzlösungen eine größere Differenz in ihren Atomgewichten bestand. Die Beziehung dürfte demnach in allgemeinerer Ausdehnung nur als eine annäherungsweise richtige gelten, in der Weise, daß sich auf den Einfluß, den in Salzlösungen, in Bezug der Dichtigkeit ein entfernterer Salzbestandtheil ausübt, wohl auch die substantielle Natur derjenigen, an die er zu stabilen, chemischen Verbindungen gebunden erscheint, in manchen Fällen mehr, in anderen wieder nur sehr wenig geltend mache, daß indessen der hiervon herrührende Antheil überhaupt ein verschwindender werde, wenn die relative Menge der gelösten Salztheile eine geringe ist.

1) Specifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen bei verschiedenen Concentrationsgraden. Freiberg 1859.

2) Pogg. Ann. Bd. 95 und 96.

Die auf S. 600 mitgetheilten Dichtigkeitsbeobachtungen gestatten auch Schlüsse zu ziehen über die Dichtigkeitsänderung, welche beim Vermischen der KCl - und $NaSO_4$ -Lösung, *unabhängig* von der etwa stattfindenden chemischen Umlagerung, eingetreten ist; — eine Dichtigkeitsänderung nämlich, die lediglich der Anziehung zuzuschreiben ist, welche die bloß gemengten Theilchen jener Salzverbindungen gegenseitig ausüben, die nach vollzogener Vermengung die Mischung zusammensetzen, so wie der durch diese Einwirkung bedingten Aenderung, welche die Anziehungsverhältnisse der Theilchen jedes einzelnen Salzes gegen einander und gegen jene des Wassers erleiden. Möge hierbei irgend eine der unendlich vielen möglichen Umsetzungen eingetreten seyn, so ließe sich die Mischung auch herstellen, indem man jene verschiedene Salzverbindungen, die sie enthält, gemeinschaftlich in einem entsprechenden Wasserquantum auflöste. Würden sie sich hierbei ohne gegenseitiger Einwirkung auflösen, so müßte die Aenderung, welche die Dichtigkeit des Wassers durch die Aufnahme erlitten hätte, nothwendig gleich seyn der Summe der Aenderungen, welche jedes einzelne Salz, wenn es in der vorhandenen Menge im gesammten Wasserquantum gelöst wurde, hervorriefe. Bei bekanntem Zersetzungsresultate ergibt sich die diesem entsprechende hypothetische Dichte der Mischung aus der S. 593 mitgetheilten Formel, wenn man darin alle jene Glieder wegläßt, in welchen binäre, ternäre und weitere Combinationen der Variablen auftreten, und die besprochene Dichtigkeitsänderung würde einfach den Unterschied darstellen zwischen der wirklich gefundenen Dichte der Mischung und dem so berechneten, hypothetischen Werthe derselben. Obwohl nun das Zersetzungsresultat unbekannt ist, so ist man doch immer in der Lage für jeden einzelnen Fall *die Gränzen* anzugeben, innerhalb welcher jene Dichteänderung liegen müsse, indem die letztgenannte hypothetische Dichte nothwendig irgend einen Werth darstellen muß, welcher innerhalb der *bekannten* Fälle liegt, daß sich die vermengten Salze entweder unverändert oder unter totaler Zer-

setzung vermischten. Diese beiden hypothetischen Gränz-dichten fallen für die untersuchten Substanzen, wie ich vorhin gezeigt habe, zusammen, und man vermag sonach hier die aus jenen Einwirkungen resultirende Dichteänderung sogar ihrem vollen Werthe nach festzustellen. — Diese Aenderung zeigt sich hierbei als eine Verdichtung, die, obschon immer nur gering innerhalb der untersuchten Concentrationsverhältnisse, dennoch, für die in Anwendung gebrachten Messungsmittel, wahrnehmbare Werthe erlangt; woraus zu schliessen ist, daß innerhalb der Lösungsmoleculé des Gemisches, die einzelnen, entfernteren Salz-moleculé mit keineswegs unmerklicher Stabilität aneinander gehalten werden.

In der nachfolgenden Tabelle sind für drei verschiedene Concentrationsgrade der durch Vermengen aequivalenter Lösungen von KCl und $NaSO_4$ hergestellten Mischung, die entsprechenden, aus den früher mitgetheilten Messungen berechneten Dichten angeführt, daneben die diesen Mengungsverhältnissen entsprechenden, hypothetischen, Gränz-dichten, deren erste gelten, wenn sich die beiden Salze unverändert mischten, die letzteren, wenn sie sich völlig umsetzten; die folgenden beiden Columnen enthalten die Gränzen des Betrages der erwähnten Verdichtung, als Differenz der wirklichen, mit den beiden hypothetischen Gränz-dichten; die letzte Columnne endlich deren Betrag, wenn der Unterschied der ebengenannten hypothetischen Dichten als von den möglichen Messungsfehlern herrührend angenommen wird.

Tabelle V.

Gesamt-Salz- gehalt in 100 G.-Th. Misch.	I. Wirkliche Dichte	II. Hypothetische Dichte für KCl + NaSO ₄	III. Hypothetische Dichte für K SO ₄ + Na Cl	I. — II.	I. — III.	I. — (II=III.)
2,490 (x = 1)	1,01929	1,01926	1,01933	+ 0,00003	— 0,00004	± 0,00000
4,980 (x = 2)	1,03885	1,03868	1,03883	+ 0,00017	+ 0,00002	+ 0,00010
7,469 (x = 3)	1,05864	1,05822	1,05843	+ 0,00042	+ 0,00021	+ 0,00032

Die Verdichtung wächst mit zunehmender Concentration.

Ganz analoge Beziehungen, wie sie zwischen Dichtigkeit und Zusammensetzung an den untersuchten Salzlösungen zu Tage getreten sind, ergeben sich auch für sie hinsichtlich ihrer Brechungsverhältnisse, nach den S. 605 und 606 angeführten Bestimmungen. Auch für die Brechungsquotienten herrscht, in Beziehung auf dieselbe Lichtart und die nämliche Temperatur, die in Gleichung (7) und (8) ausgedrückte Relation, wie dies die Zahlenangaben in nachstehender, der Tab. III entsprechenden Zusammenstellung darthun. Es enthält darin jede obere horizontale Reihe die nach Bedingung (7) corrigierten Brechungsindices bei den einzelnen Salzlösungen, für die nämlichen Concentrationsgrade, wie in Tabelle III; jede untere Reihe giebt die Werthe, welche aus den Messungen vermittelst der Interpolations-Formeln berechnet sind.

Tabelle IV.

Salzgehalt in 100 G.-Th. Lösung	Na Cl - Lösung			Na SO ₄ - Lösung			K Cl - Lösung			K SO ₄ - Lösung		
	Li _α	Na _α	Ba _γ	Li _α	Na _α	Ba _γ	Li _α	Na _α	Ba _γ	Li _α	Na _α	Ba _γ
x = 1 corr. ber.	1,33398	1,33548	1,33671	1,33340	1,33562	1,33681	1,33324	1,33544	1,33671	1,33336	1,33559	1,33681
	1,33380	1,33551	1,33674	1,33339	1,33560	1,33679	1,33323	1,33542	1,33669	1,33337	1,33561	1,33683
x = 3 corr. ber.	1,33677	1,33904	1,34026	1,33799	1,33929	1,34054	1,33680	1,33911	1,34031	1,33711	1,33936	1,14060
	1,33678	1,33906	1,34029	1,33708	1,33927	1,34052	1,33679	1,33910	1,34028	1,23712	1,33938	1,34063
x = 5 corr. ber.	1,34028	1,34262	1,34389	1,34075	1,34299	1,34426	1,34019	1,34241	1,34375	1,34066	1,34278	1,34418
	id.	1,34263	1,34387	id.	1,34298	1,34428	id.	1,34240	1,34377	id.	1,34279	1,34411

Die größte Abweichung zwischen den Werthen, welche die Bestimmungen ergeben und jenen, welche erforderlich sind um der Rel. (7) zu genügen, beträgt, wie man sieht, nicht mehr als 0,00003, und dieser an und für sich sehr kleine Unterschied macht weit weniger aus, als die Unsicherheit in den ersten Werthen. Es erscheint hiernach die Gültigkeit der eben genannten Relation auch in Hinsicht der Brechungscoefficienten gerechtfertigt; wobei dann ersichtlichermaßen eine Abhängigkeit der Brechungscoefficienten der Mischung von jener näheren Verbindungsweise der Salzbestandtheile, welche sich nach vollzogener Vermengung der beiden zersetzbaren Salzlösungen herstellt, nicht zu Tage treten kann. — Wenn also auch hier nach Rel. (7) und (8), bei Vergleichung solcher Concentrationsstufen der vier verschiedenartigen Lösungen, welche in gleichen Gewichtsmengen gleich viel Salztheil-

chen enthalten, innerhalb jener Verdünnungsgränzen, bis zu welchen sich meine Versuche überhaupt erstrecken, allemale gleichen Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung auch gleiche Unterschiede in den Werthen der Brechungscoëfficienten desselben Lichtstrahles entsprechen; so zeigt dies, daß der Antheil, mit welchem jeder der in den vorliegenden Salzlösungen in verschiedener Combination auftretenden Bestandtheile auf die in den Lösungen herrschende Aetherelasticität contribuiert, *nicht beeinflusst* wird durch die *substantielle Art* derjenigen Stoffe, an welche er gebunden erscheint, und den gleichen Werth behauptet, sobald er in denselben im nämlichen Mischungsverhältnisse auftritt. Dieser Werth ist ein verschiedener für verschiedene Substanzen, und ändert sich auch in anderer Weise, wenn die Concentration geändert wird; wie dies aus der Zusammenstellung in der folgenden Tabelle entnommen werden kann. Darinnen sind in der ersten Columne für die nämlichen drei Verdünnungsstufen, welche auch der analogen Dichte-Zusammenstellung zu Grunde gelegt wurden, nach Rel. (7) die Unterschiede in den entsprechenden Brechungscoëfficienten zwischen denjenigen beiden Lösungen angeführt, welche in gleichen Gewichtsmengen gleich viel Na, resp. K Atome enthalten; sodann in der zweiten Columne ebendafür die Unterschiede nach Rel. (8) zwischen je solchen Lösungsstufen, die in gleichen Gewichtsmengen gleich viel SO_4 , resp. Cl Theilchen besitzen. — Zwischen SO_4 und Cl ist der Unterschied ziemlich merklich, und wird größer bei wachsender Concentration; wogegen nach Rel. (8) nur unbedeutende Differenzen gefunden werden, die hier negativ erscheinen, im Gegensatze zu denjenigen, welche sich, nach Früherem, in Bezug auf Dichtigkeit herausgestellt hatten.

Tabelle VII.

x Gew. $\frac{0}{0}$	Diff. nach Rel. (7) zwischen aequival. Na SO ₄ - und Na Cl- oder K SO ₄ und K Cl-Lö- sungen			Diff. nach Rel. (8) zwischen aequival. K SO ₄ - und Na SO ₄ - oder K Cl- und Na Cl-Lö- sungen		
	Li _α	Na _α	Ba _γ	Li _α	Na _α	Ba _γ
1.	+0,00012	+0,00014	+0,00009	-0,00004	-0,00003	-0,00001
2.	+0,00032	+0,00025	+0,00029	+0,00002	+0,00007	+0,00006
3.	+0,00047	+0,00037	+0,00037	-0,00009	-0,00021	-0,00014

Auch die Brechungsverhältnisse der Mischung, welche durch Vermengen äquivalenter Lösungen von K Cl und Na SO₄ hergestellt wurde, zeigen sich, unabhängig von der nach der Mengung allenfalls eingetretenen chemischen Umlagerung, etwas alterirt, und die Brechungsquotienten in Wirklichkeit durchschnittlich etwas Weniges grösser, als der hypothetische Werth, welcher sich aus jenen der Lösungen der beiden vermischten Salze, oder ihrer totalen Umsetzungsproducte, berechnen läßt. Die Unterschiede sind jedoch innerhalb der untersuchten Concentrations-Grenzen sehr gering.

Wenn aus den bisherigen Darlegungen ersichtlich ist, daß die von allgemeinen Gesichtspunkten aus entwickelte Methode zur Beantwortung der für die chemische Statik sehr wichtigen Frage über die nähere Gruppierung der Stoffe, welche sich in einem Gemische wechselseitiger Zersetzung fähiger Salzlösungen herstellt, bei den von mir gewählten Substanzen, und für die untersuchten physikalischen Eigenschaften zu keinem bestimmten Ziele geführt hat, so ist dies eine Folge einer bestimmten, bei diesen Lösungen zwischen Zusammensetzung und jenen Eigenschaften herrschenden Beziehung, welche ich vorhin des Weiteren ausgeführt habe. Umfangreichere, sorgsame Bestimmungen müssen lehren, wie weit diese Beziehung auch auf andere Substanzen Geltung hat. Sollten sich unter diesen solche finden, bei denen merkliche Unterschiede schon bei stärkerer Verdünnung zu

Tage treten, so würden dieselben jedenfalls geeignet seyn, bei genügender Schärfe der Bestimmungen, in Hinsicht obiger Frage positive Resultate zu liefern, und damit die Mühe und Zeit reichlich lohnen, welche die Methode zur Ausmittelung ihrer Versuchselemente erfordert.

Zum Schlusse möge es mir gestattet seyn, meinen hochverehrten Lehrern, Hrn. Prof. Kirchhoff für die gütige Einflussnahme, welche er dem Gange meiner Untersuchung in vielfältigster Weise zu Theil werden liefs, so wie Hrn. Geheimenrath Bunsen, hiermit öffentlich meinen tiefgefühltesten Dank auszudrücken.

III. *Ueber die Wirkungen der von der Holtz'schen Maschine gelieferten Spannungsströme am Menschen;*

von Prof. Dr. M. Schwanda in Wien.

Die von der Holtz'schen Elektrophormaschine gelieferten elektrischen Ströme werden von Holtz und Anderen »continuirliche« genannt, so lange in den Schließungsbogen keine Luftstrecke eingeschaltet ist. Die Continuität dieser Ströme wird wohl nicht im gleichen Sinne genommen werden können, wie die Continuität des Stromes eines geschlossenen Volta'schen Elementes, da ja die von dem rotirenden Elektrophordeckel auf die Saugspitzen der Conductoren übergehende Elektrizität bereits eine, wenn auch sehr kleine Luftstrecke zu durchsetzen hat, was sich einmal durch die bei diesen Saugspitzen erscheinenden Lichtphänomene und dann durch das gleichzeitig dort auftretende schlürfende Geräusch kund giebt. Indefs mag die Bezeichnung »continuirlich« der auf diese Weise erhaltenen Ströme vorläufig noch beibehalten bleiben zum Unterschiede von jenen Strömen, welche die Maschine bei Einschaltung einer kleinen

oder größeren Luftstrecke in den Schließungsbogen giebt, und welche ich »Spannungsströme« nenne, um sie dadurch in Kürze von den faradischen und constanten Strömen zu unterscheiden.

Ueber die physiologischen Wirkungen dieser Ströme äußert sich Holtz ¹⁾ folgendermaßen: »Physiologische Wirkungen treten nur dann auf, wenn sich gleichzeitig eine Luftstrecke im Schließungsbogen befindet. Läßt man den Funkenstrom direct auf die Haut übergehen, so bewirkt derselbe ein äußerst brennendes und stechendes Gefühl. Wird der menschliche Körper eingeschaltet, so kann man schon ohne Flasche merkliche Erschütterungen spüren. Stehen aber die beiden Conductoren gleichzeitig mit der kleinen Flasche in Verbindung, so hat man, wenn die Elektroden aus Spitzen bestehen, und so nahe sind daß sie sich eben nicht berühren, schon das Gefühl eines ziemlich kräftigen Inductionsapparates. Durch allmähliche Vergrößerung der Schlagweite läßt sich diese Wirkung dann noch beliebig verstärken, dürfte aber bei einer Entfernung von $\frac{1}{32}$ ", wo noch immer viel mehr als 50 Entladungen auf eine Secunde fallen, nicht mehr erträglich seyn.«

Seither sind weder von Holtz noch, so weit meine Kenntniß der einschlägigen Literatur reicht, von Anderen nähere Untersuchungen über diese Wirkungen veröffentlicht worden, denn die von Dr. Th. Clemens ²⁾ darüber gemachten Angaben sind so allgemein gehalten, daß sie das in den eben citirten Worten von Holtz Enthaltene nicht wesentlich erweitern.

Als ich im März des verflossenen Jahres bei Prof. Stefan im hiesigen k. k. physikalischen Institute zum ersten Male eine Holtz'sche Maschine sah, und die von ihr gelieferten, wahrhaft staunenswerthen Erscheinungen wahrnahm, erschien es mir sofort unausbleiblich, daß diese Maschinen

1) Diese Annalen Bd. 126, S. 168, October 1865.

2) Dr. Th. Clemens in Frankfurt am M.: Die Influenz-Elektrisirmaschine von Holtz in Berlin, und deren Verständniß und Gebrauch für den Elektrotherapeuten. Deutsche Klinik 1867 No. 48.

in der Medicin eine nicht minder hohe Wichtigkeit erlangen werden, als jene ist, welche ihnen von den Physikern bereits zuerkannt wird, wie dies ein Ausspruch Poggen-dorff's¹⁾ beweist, welcher, als er jüngst die Temperatur der Luftstrecke zwischen den Polen der Holtz'schen Maschine während des Funkenüberganges mit dem Thermometer bestimmte, sich über dieselbe folgendermaßen äußert: »Die gewöhnliche Elektrisirmaschine, selbst von großen Dimensionen, erwies sich als eine so *ärmliche* Elektrizitätsquelle, daß jeder Versuch, die Temperatur der Funken, oder gar deren polare Temperaturdifferenz zu bestimmen, völlig mißlang; dagegen liefert die Maschine von Holtz Elektrizität von allen Charakteren der gewöhnlichen Reibungselektrizität in *solcher Fülle*, daß die bei den Funken auftretenden Erscheinungen ohne alle Zweideutigkeit zu beobachten sind.« — Seit jener Zeit habe ich ebensowohl die physiologischen Wirkungen der von dieser Maschine gelieferten Spannungsströme auf Muskeln, Nerven, Blut, Frösche, Kaninchen, Hunde, Menschen, als auch, der freundlichen Einladung des Vorstandes der Abtheilung für Elektrotherapie des hiesigen allgemeinen Krankenhauses, Hrn. Dr. Friedrich Fieber folgend, die therapeutischen Wirkungen an Kranken dieser Abtheilung zu beobachten mich bemüht. Hier will ich über das berichten, was ich als Wirkungen der Spannungsströme am *Menschen* anfänglich an mir selbst, dann an verschiedenen, gesunden und kranken Laien beobachtete. Die bei der Vergleichung der Wirkungen der Spannungsströme mit denen der Inductions- und constanten Ströme erhaltenen Resultate bekommen durch den Umstand einen höheren Werth, daß bei dieser Vergleichung eine Reihe jüngerer, auf der genannten Krankenabtheilung beschäftigten Aerzte, die HH. Lummersdorfer, Klotzberg, Reitter, Steinschneider, Weiße sich bereitwilligst als Versuchspersonen verwenden ließen, und weil wohl unbestritten ist, daß Aerzte über Sensationen ihres eigenen Körpers richtiger sich ausdrücken, als Laien. — Zuvor jedoch will ich

1) Diese Annalen Bd. 132, S. 107.

angeben, wie ich die Intensität der Spannungsströme beurtheile, und welche Technik ich bei der Application derselben übe.

Um die mit den Spannungsströmen an einem und demselben und an verschiedenen Individuen hervorgerufenen Wirkungen mit einander vergleichen zu können, ist es nothwendig, entweder nach der bekannten Intensität der verwendeten Spannungsströme die Stärke der Wirkungen zu beurtheilen, oder umgekehrt aus der nach anderen Momenten erkannten Stärke der Wirkungen auf die unbekannte Intensität der sie veranlassenden Spannungsströme einen Schluss zu ziehen, also diese nach jenen, selbstverständlich nur ungefähr, zu beurtheilen. Da die Intensität der Spannungsströme physikalisch bis jetzt noch nicht bestimmt ist, vornehmlich, wie Poggendorff¹⁾ hervorhebt, aus dem Grunde, weil der Draht des zu solchen Bestimmungen gewöhnlich dienenden Galvanometers für die Spannungsströme viel zu wenig dicht isolirt ist; so erübrigt nur der letzte Weg, nämlich die physiologischen Wirkungen der Spannungsströme mit denen der Inductions- und constanten Ströme, welche ihrer Stärke nach bestimmt werden können, zu vergleichen.

Bei der Vergleichung der physiologischen Wirkungen der Spannungsströme mit denen der Inductionsströme benutzte ich einen Du Bois-Reymond'schen Schlittenapparat, auf dessen einer Schlittenschiene eine Millimetertheilung angebracht ist, um den Abstand der Inductions-Rolle, welche 3765 Windungen hat, von der primären messen zu können. Die in das Innere der primären Rolle einzuschiebenden weichen Eisendrähte waren zu Bündeln von je 50 Stück zusammen vereinigt. Als Elektrizitätsquelle diente ein Smee'sches Element; die darin verwendete Schwefelsäure war im Verhältnisse 1:10 Gew. verdünnt. Eine in den primären Kreis eingeschaltete Tangentenbussole zeigte eine Ablenkung von 26°, welche in allen Versuchen immer die

1) Diese Annalen Bd. 182, S. 118.

Poggendorff's Annal. Bd. CXXX.

gleiche hergestellt wurde. Es wurden stets nur die secundären Ströme verwendet.

Bei der Vergleichung der physiologischen Wirkungen der Spannungsströme mit denen des constanten Stromes wurde dieser von Siemens und Halske'schen Elementen geliefert, und seine Stärke durch die verwendete Anzahl solcher Elemente ausgedrückt.¹⁾

Das bisherige Resultat solcher Beurtheilungen der Stärke der Spannungsströme nach ihrem physiologischen Effecte ist

Die von einer und derselben Maschine und bei ungeänderter Beschaffenheit des umgebenden Mediums gelieferten Spannungsströme sind in ihrer Stärke abhängig: a) von der Zahl der Umdrehungen der rotirenden Scheibe, b) von der Länge und Zahl der in den Schließungsbogen eingeschalteten Luftstrecken, c) von der Größe der zur Verstärkung verwendeten Verdichtungsfläche, also von der Zahl der sogenannten Verstärkungsapparate, Verstärkungsgläser, Flaschen.

a) Je größer die Zahl der Umdrehungen der rotirenden Scheibe, desto stärker ist beim Gleichbleiben der übrigen Umstände die Wirkung der Spannungsströme, also desto größer die Intensität dieser letzteren. Die auf diese Weise erreichbare Steigerung der Intensität der Spannungsströme ist aber bald an ihrer Gränze angelangt; denn erreicht die Zahl der Kurbelumdrehungen bei meiner Maschine, mit einer Drehscheibe von 30 Ctm. Durchmesser, die Zahl 3, oder sehr wenig mehr, in der Secunde, macht somit, da das Verhältniß der Kurbelrolle zur Rolle der Drehscheibe durch

1) Auf der genannten Krankenabtheilung sind zwar keine Siemens und Halske'schen, sondern in anderer Weise modificirte Daniell'sche Elemente im Gebrauche; da aber bei meinen anderwärts gemachten Versuchen Siemens'sche Elemente verwendet wurden, und bei der Mehrzahl der mit Elektrotherapie sich befassenden Aerzte ebenfalls die Siemens und Halske'schen Elemente im Gebrauche sind, so habe ich zum leichtern Verständniß dieser Vergleichung die in jedem Einzelfalle verwendete Zahl der erwähnten Daniell'schen Elemente durch jene Anzahl Siemens und Halske'scher Elemente ausgedrückt, welche beiläufig die gleiche Stromstärke liefert.

Uebersetzung nahe 1 : 6 wird, die Drehscheibe 18 oder wenig mehr Umdrehungen in dieser Zeit, so geräth die Maschine als Ganzes derartig in Schwankungen, daß man zu drehen aufhören, oder die Bewegung verlangsamen muß, wenn man sich nicht der Gefahr aussetzen will, daß die Maschine in Trümmer geht. In meinen Versuchen war die Zahl der Kurbelumdrehungen immer nahe 2; war sie eine größere, so ist dies besonders angegeben.

b) Mit der Länge der in den Schließungsbogen eingeschalteten Luftstrecke wächst die Stärke der Spannungsströme nur bis jene ungefähr 8^{mm} erreicht; wird die Luftstrecke noch länger, so nimmt, wenn kein Verstärkungsglas angewendet wird, die Wirkungsstärke der Spannungsströme, und zwar rascher, wieder ab. Wird außer einer in den metallischen Schließungsbogen eingeschalteten Luftstrecke noch zwischen der einen oder zwischen beiden Elektroden und dem thierischen Körper, je eine Luftstrecke gelassen, werden also zwei oder drei Luftstrecken in den gesammten Schließungsbogen eingefügt; so wird dadurch die Wirkung auf die Sensibilität bedeutend gesteigert, und diese gesteigerte Wirkung wächst und fällt mit der Vergrößerung dieser Luftstrecken in ähnlicher Weise, wie dies für eine Luftstrecke eben angegeben wurde. Um die Länge der Luftstrecke im metallischen Schließungsbogen bestimmen zu können, habe ich an den verlängerbaren Messingständern eine Millimetertheilung angebracht; und um die Luftstrecke zwischen den Elektroden-Enden und dem eingeschalteten Körpertheile messen zu können, verwende ich eigenthümlich construirte Elektroden Fig. 5, Taf. IV. Der mit Guttapercha isolirte Zuleitungsdraht ist an seinem Elektroden-Ende mit einem 4^{mm} dicken und 3½ Ctm. langen Messingcylinder *a* verlöthet, welcher durch zwei Längsschnitte in eine mittlere und zwei seitliche federnde Branchen getheilt ist, die nur am freien Ende zusammenhängen. Wegen dieser federnden Seitenarme läßt sich der Draht mit leichter Reibung in der 5^{mm} weiten Lichtung eines 14^{mm} dicken und 16 Ctm. langen Hohlcyinders *b* aus Hartgummi verschieben, und in jeder

beliebigen Entfernung vom freien Ende des *b* feststellen. Mit dem Guttaperchadraht fix verbunden ist der kurze Hartgummicylinder *c*, welcher sich in ein etwas weniger als 5^{mm} dickes und 3 Ctm. langes Ansatzstück fortsetzt, auf welchem eine Millimetertheilung ist. Der Cylinder *c* ist auf dem Guttaperchadraht so angebracht, daß, wenn das Messingende der Elektrode in der Ebene des freien Endes des Cylinders *b* ist, das andere Ende desselben von *c* berührt wird, und der die Millimetertheilung tragende Fortsatz in der Höhlung von *b* steckt. Um wieviel Millim. dann *c* von *b* durch Ausziehen entfernt wird, um soviel ist das metallene Elektroden-Ende von der Ebene des freien Endes von *b* entfernt. Dadurch ist die Länge der Luftstrecke gegeben, welche der Spannungsstrom zu durchsetzen hat, wenn *b* mit seinem freien Ende an die Körperoberfläche leicht angesetzt, oder längs derselben leicht gleitend hingeführt wird.

Ist ein Verstärkungsglas aufgelegt, so nimmt mit der noch weiteren Verlängerung der Luftstrecke, als auf 8^{mm}, die Wirkung auf die Sensibilität an Stärke fort und fort zu. Die Wirkung auf die Muskeln nimmt dann wohl ebenfalls an Stärke zu, allein wenn die Luftstrecke gegen 3 Ctm. und darüber beträgt, so gelingt es selten mehr die Muskeln zum Tetanus zu bringen, auch wenn man die Zahl der Umdrehungen auf das mögliche Maximum steigert, obwohl sie in immer heftigere clonische Zuckungen gerathen; offenbar deshalb, weil die Zahl der Entladungen dann nicht mehr groß genug ist.

c. Mit der Größe der Verdichtungsfläche, also mit der Zahl der auf die Conductoren aufgelegten kleinen Verstärkungsgläser nimmt die Wirkung auf die Sensibilität sehr rasch zum Unerträglichen zu. Ebenso gerathen die Muskeln in immer heftigere Zuckungen; doch gilt für zwei oder noch mehr Flaschen dasselbe, was sub *b*) für die Anwendung einer Flasche gesagt wurde, daß nämlich die Luftstrecke kleiner genommen und die Zahl der Umdrehungen vermehrt werden muß im Verhältnisse als man mehr Flaschen anwendet, wenn man die zur Hervorrufung von Tetanus noth-

wendige Zahl von Entladungen erzielen will, welcher dann allerdings das Maximum der durch diese Ströme erzielbaren Steifheit erreicht. Bei Anwendung von zwei Flaschen, einer Luftstrecke von 11^{mm}, und 3½ Kurbelumdrehungen in der Secunde erhielt ich mit meiner Maschine, von den oben angegebenen Dimensionen, Spannungsströme, welche durch 25 kräftige junge Männer, die als Reihe, einer den Nächsten bei den mit Salzwasser befeuchteten Händen haltend, in den Schließungsbogen eingeschaltet waren, mit solcher Wirkungsstärke durchgingen, daß schon nach einigen Secunden Viele gleichzeitig unter lauter Aeußerung des Unerträglichen aus der Kette sich losrissen, was nur unter besonders kräftigem Willenseinflusse gelang.

Daß außerdem die Wirkungsstärke der Spannungsströme von der Beschaffenheit der umgebenden Luft abhängt, ist wohl selbstverständlich, und ich erwähne dies hier nur aus dem Grunde, weil der Einfluss der Luftbeschaffenheit darauf so groß ist, daß er den in solchen Dingen ganz Unverständigen auffällt, wie dies die Kranken auf der obengenannten Spitalsabtheilung beweisen, welche, nämlich diejenigen, die mit den Spannungsströmen *nicht* behandelt wurden, jedesmal, wenn draussen ein trockener Nord stürmte, ausriefen: Ah! heute muß die Maschine kräftig wirken, weil die Knalle so rasch folgen und so stark hörbar sind.

Uebrigens liefert eine und dieselbe Maschine zu verschiedenen, weit auseinanderliegenden Zeiten, selbst wenn alle übrigen auf die Intensität Einfluss nehmenden Umstände: Rotationsgeschwindigkeit, Luftstrecke, Flaschenzahl, Beschaffenheit der umgebenden Luft als in diesen Zeiten unverändert angesehen werden müssen, doch verschieden starke Ströme; nach meiner Erfahrung in der Weise, daß die ältere, bereits längere Zeit wirkende Maschine kräftigere Wirkungen als eine neue von denselben Dimensionen giebt. Ich vermute, daß dies mit der weiter gediehenen Austrocknung des Schellacküberzuges bei der älteren Maschine im Zusammenhange steht.

Was die Wirkungen der Holtz'schen Maschinen von

verschiedenen Dimensionen anlangt, so kann ich nur das Resultat der Vergleichung der genannten kleineren mit einer gröfseren mittheilen, in deren Besitz ich seit ungefähr fünf Wochen bin. Diese ist ebenfalls vom Mechaniker Borchardt, hat eine etwas andere, in diesen Annalen bisher noch nicht beschriebene Construction, und der Durchmesser ihrer rotirenden Scheibe beträgt 38 Ctm. Die von letzterer bei Anwendung einer Flasche erhaltenen Spannungsströme wirken auf die Sensibilität noch viel kräftiger als die unter den gleichen übrigen Umständen von der kleinen Maschine gelieferten Ströme; sie erzeugen auch ohne eine zwischen die Elektrode und die Haut eingeschaltete Luftstrecke bei Personen mit zarterer Haut sehr bald Röthung derselben, welche mit dem Gefühle eines mehr weniger heftigen Brennens durch viele Stunden (12 bis 24 und darüber) andauert, was bei kleinen Maschinen nur unter Anwendung dieser zweiten Luftstrecke eintritt. Die Muskeln gerathen durch die Ströme der gröfseren Maschine in heftigere Zuckungen; aber zum Tetanus kommt es nur bei Anwendung einer beträchtlich kleineren Luftstrecke als bei der kleinen Maschine. Es läfst sich übrigens bei der gröfseren Maschine die Zahl der Umdrehungen kaum zur Hälfte so weit treiben, wie bei der kleinen.

Die im Späteren angeführten Versuche sind alle mit Spannungsströmen von der kleinen Maschine angestellt, welche die im 127. Bd. dieser Annalen S. 320 u. f. von Holtz beschriebene Construction hat, und zwar bei Anwendung von stets nur zwei Elementen, doch mit überzähligem Conductor.

Bezüglich der *Technik bei der Anwendung der Spannungsströme* ist im Allgemeinen hervorzuheben, dafs als Zuleitungsdrähte selbstverständlich die gewöhnlich übersponnenen Drähte nicht zu brauchen sind, weil aus diesen die Spannungselektricität überall ausströmt, wodurch ein Verlust an Elektricität statthat, was hier bei der so überreichen Fülle, welche diese Maschinen davon liefern, freilich gar nicht in Betracht kommt, und weil diese aus solchen Zu-

leitungsdrähten abspringende Elektrizität durch die dicksten Lagen von Kleidern, auch durch Seidenstoffe, durchschlägt und den damit Manipulirenden höchst empfindlich und an Körperstellen trifft, wo er es nicht erwartet, wodurch diese Schläge noch unangenehmer werden. Ich bediene mich bei der Zuleitung dieser Ströme deshalb mit Guttapercha isolirter Drähte. Doch sind die Guttaperchadrähte nicht aus jeder Fabrik hinreichend dicht für diese Elektrizität; mir haben sich nur die aus London und von Siemens aus Berlin bezogenen Drähte, wie solche zur Kabelzusammensetzung verwendet werden, als gut isolirend bewährt. Als Elektroden bei der Zuführung der Spannungsströme auf die Haut benutzte ich die in Fig. 6, Taf. IV abgebildete Form. Der hölzerne Griff *a* hat ein 11 Ctm. breites Schutzdach, um das Ueberspringen der Funken auf des Experimentators Hand zu verhüten. Die Metallleitung darf sich selbstverständlich nicht als Stiel durch den hölzernen Griff fortsetzen, weil die Spannungs-Elektrizität auch durch das Holz, wenn dieses nicht sehr dick ist, durchschlägt. Bei meiner Elektrode ist die Metallstange *o* zunächst in einen Cylinder *b* aus Hartgummi, und dieser in das Holz eingelassen. Als Elektroden-Enden sind auf *c* nach Bedarf aufschraubbar: eine Rundplatte von 5 Ctm. Durchmesser, oder eine Kugel von 12^{mm} Diameter oder eine stumpfe Spitze 1^{mm}; alle mit einer dünnen Lage feinsten Badeschwammes und dünnem Zeuge überzogen; oder eine mit Hartgummi überkleidete Drahtgabel, deren zwei Arme an ihrem freien metallischen Ende 1 Ctm. von einander abstehen. Nur wenn ich die Absicht habe, die zwischen Elektroden-Ende und Haut befindliche Luftstrecke zu messen, bediene ich mich der in Fig. 5, Taf. IV abgebildeten Elektrodenform.

Ich habe die Wirkungen der Spannungsströme auf die Sinnesorgane: Geschmack, Geruch, Gesicht, Gehör, immer verglichen mit den Wirkungen des constanten Stromes auf dieselben, dann auf die willkürlichen Muskeln und auf

die Haut, verglichen mit den Wirkungen der Inductions- und constanten Ströme darauf, geprüft.

Geschmackssinn. Nachdem ich bei Applicationsversuchen mit den Spannungsströmen auf das Geschmacksorgan an mir selber die Erfahrung gemacht, daß das Ueberspringen der Funken auf die Zähne einen sehr heftigen und ziemlich lange anhaltenden Schmerz verursacht (ich habe gesunde Zähne und leide nie an Zahnschmerz), liefs ich dieses Ueberspringen verhütende Elektroden herstellen, nämlich das in eine Metallplatte auslaufende Applications-Ende des Zuleitungsdrahtes mit Hartkautschuck so überkleiden, daß eben nur eine oblonge Fläche von 1 Ctm. größtem Durchmesser der Metallplatte frei blieb, welche, je eine, auf den vorderen seitlichen Theil der obern Fläche der Zunge, oder an die Zungenspitze zuerst angesetzt, und dann erst die Maschine in Gang gebracht, respective die constante Kette geschlossen wurde.

Bei Anwendung eines Siemens'schen Elementes hatten alle Versuchspersonen am $+$ Pole die deutliche Empfindung des Sauern, welche sich bei Vermehrung der Elemente bis auf 3 nicht merklich steigerte; nur das Gefühl von Brennen trat hinzu, oder steigerte sich, wenn es bei Anwendung eines Elementes schon vorhanden war.

Bei der Application der von der Holtz'schen Maschine gelieferten Ströme wurden immer folgende Variationen vorgenommen: α) ohne Luftstrecke und ohne Verstärkungsglas, β) ohne Luftstrecke und mit einem Verstärkungsglase, γ) mit Luftstrecke und ohne Verstärkungsglas, δ) mit Luftstrecke und mit einem Verstärkungsglase.

Bei α) hatte aufer der einfachen Tastempfindung nur eine Versuchsperson auch noch eine schwache, doch deutliche Empfindung des Sauern an der Zungenspitze unter $+$ Pole.

Bei β) hatte dieselbe Versuchsperson die Empfindung von Säure stärker, und eine zweite ebenfalls Säureempfindung.

Bei γ) und zwar bei einer Luftstrecke von 1^{mm} hatte

eine Versuchsperson am + Pole einen salzigen, alle übrigen einen sauren Geschmack. Beide Geschmacksarten nahmen an Intensität bis 2^{mm} Luftstrecke zu, dann rasch ab.

Bei δ) hatten alle Versuchspersonen neben der Empfindung des Sauren am + Pole ein brennendes Gefühl an beiden Polen, doch am — Pole stärker, und Vibriren der Zungenmuskeln in etwa vierfachem Umfange der Ausdehnung der Elektrodenplatten. Mit der zunehmenden Luftstrecke über 2^{mm} wurde die Geschmackswahrnehmung verdeckt durch die gesteigerte Intensität der anderen Empfindungen.

Bemerkenswerth ist, dafs bei allen Versuchspersonen die Wahrnehmung des Sauren stärker ward, wenn die Elektroden in geringen Excursionen, ohne den Contact mit der Schleimhaut zu unterbrechen, hin und her bewegt wurden.

Liefs ich durch eine Luftstrecke zwischen Elektrode und Zungenschleimhaut die Spannungsströme auf die letztere überspringen, so blieb die Empfindung des Sauren, aber sie wurde abgeschwächt durch das dabei veranlafste, starke, prickelnde Schmerzgefühl. Ausserdem wurden die Papillen stark vorgetrieben, und es trat eine ausgiebige Secretion einer wasserhellen und wasserdünnen Flüssigkeit an der Zungenspitze ein. Diese Erscheinungen, nämlich schwach-saurer Geschmack, grobkörniges Raubseyn der Zungenspitze und starke Secretion an derselben dauerten noch 3 bis 5 Stunden nach der Reizung fort.

Nach diesen Versuchen läfst sich der Effect auf den Geschmackssinn durch die Spannungsströme von der genannten Maschine mit zwei Elementen bei Anwendung einer Luftstrecke von 1 bis 2^{mm} und eines Verstärkungsglases ungefähr gleich erachten dem Effecte, welchen der Strom von 1 bis 3 der erwähnten constanten Elemente auf dieses Organ ausübt.

Geruchssinn. Zuerst wurde der constante Strom von 1 bis 10 Elementen angewendet. Die kugelförmige Elektrode des Kupferpols wurde an die Stirne in der Mitte

der senkrechten Verbindungslinie des Stirnhöckers und des oberen Augenhöhlenrandes angelegt. Die andere Elektrode war ein dünner Guttaperchadraht, welcher, an seinem freien Ende etwas abgebogen, das wohl abgeglättete Metall über die Guttapercha-Querschnittsfläche $\frac{1}{2}^{\text{mm}}$ hervorragend zeigte. Diese Elektrode wurde auf der anderen Seite der Median-Ebene des Körpers an der Nasenscheidewand langsam gleitend bis gegen die Höhe der Nasenwurzel eingeführt, dann mit dem Drahtknöpfchen möglichst senkrecht gegen die Nasenscheidewand gedreht, und die Kette geschlossen. Wurde das Einführen dieser Elektrode mit hinlänglich langsamer und stetiger Bewegung, also mit ruhiger, nicht zitternder Hand ausgeführt, so gelang in den meisten Fällen der Versuchsperson, den sich einstellenden Niesreiz zu überwinden, so daß die Niesbewegung unterblieb.

Nachdem die Kette geschlossen war, hatten alle Versuchspersonen an der Nasen-Elektrode je nach der Elementenanzahl schwaches oder stärkeres Brennen, welches durch Öffnen und Schließen des Stromes in seiner Intensität nicht merklich geändert wurde. An der Stirn-Elektrode hatten die meisten Versuchspersonen während der Dauer des Stromes außer einem Gefühle von geringer Wärme keine Sensation; beim Öffnen aber nahmen alle Lichtblitze wahr. Wurden die Pole an den Applicationsstellen gewechselt, so war das Brennen an der Nasenscheidewand, und auch der Lichtblitz an der Stirn-Elektrode beim Öffnen des Stromes schwächer. In jedem Falle, ob der + Pol oder der — Pol als Nasen-Elektrode diente, entstand ein intensiver wiederholt aufflackernder Lichtblitz, wenn mit dieser Elektrode an der Nasenscheidewand rasch abwärts geglitten wurde.

Bei keiner Variation des Versuches mit dem constanten Strome hatte eine Versuchsperson irgend welche darauf beziehbare Geruchswahrnehmung.

Mit den Strömen der Holtz'schen Maschine, jedoch nur bei Einschaltung einer Luftstrecke vom Minimum bis gegen 1 Ctm., wurden bei allen Versuchspersonen hervor-

gerufen: Brennen an der Nasenscheidewand, ebenfalls mit jedem Pole, dann Thränensecretion; an der Stirne das Gefühl von Wärme und Zuckungen des Stirnmuskels, und bei der Mehrzahl der Versuchspersonen mehr weniger starke Lichtblitze. Bei einer Versuchsperson trat außerdem fast augenblicklich Röthung der Haut im Verbreitungsbezirke des zweiten Trigeminus-Astes auf, welche nach Aufhören des Versuches sehr rasch wieder verschwand. Unter gleichzeitiger Anwendung eines Verstärkungsglases traten alle Erscheinungen stärker auf.

Bei keiner Versuchsperson rief die Reizung mit Spannungsströmen irgend welche Geruchswahrnehmung hervor.

Nach diesen Versuchen also erregen weder der constante Strom noch die Spannungsströme von der angegebenen Stärke in dem Riechbezirke der Nase irgend welche Geruchswahrnehmung.

Gesichtssinn. Der Kupferpol wurde an der Stirne in der Mitte der verticalen Verbindungslinie zwischen Stirnhöcker und oberen Augenhöhlenrand, der Zinkpol am inneren Theile des unteren Augenhöhlenrandes angelegt.

Bei Anwendung einer Batterie von 10 Elementen erschienen beim Schließen der Kette mit dem Kupferpole, und während der Dauer des Geschlossenseyns schwache Lichtblitze, welche bei geschlossenen Augen im dunklen Sehfelde nach oben verlegt wurden. Beim Oeffnen mit dem Kupferpole erscheint in dieser Gegend ein viel stärkerer Lichtblitz. Beim Schließen der Kette mit dem Zinkpole, und während der Dauer des Geschlossenseyns, sowie beim Oeffnen mit diesem Pole erschienen ähnliche nur jedesmal schwächere Lichtblitze, welche aber im dunklen Sehfelde nach abwärts verlegt wurden. Außerdem erzeugte der Kupferpol schwaches Brennen. Wurden die Pole bezüglich ihrer Ansatzstellen verwechselt, so wechselten auch die entsprechenden Erscheinungen ihre Oertlichkeit.

Die gleichen Erscheinungen traten bei zwei Versuchspersonen schon bei Anwendung von 5 Elementen ein; bei ihnen kam bei Anwendung von 10 Elementen zu den näm-

lichen aber jetzt intensiveren Erscheinungen auch noch metallischer Geschmack auf der Versuchsseite hinzu.

Zwei Versuchspersonen empfanden Brennen an beiden Polen.

Bei Anwendung des Stromes von 20 Elementen, und bei den gleichen Ansatzstellen wie früher, erschienen beim Schliessen mit dem Kupferpole an der Stirne, und während der Dauer des Geschlossenseyns der Kette: Zuckungen des Stirnmuskels und Lichtblitze, welche bei geschlossenen Augen im dunklen Sehfelde nach aufwärts verlegt wurden, immer mehr sich steigendes Brennen an beiden Polen, dann metallischer Geschmack und Speichelsecretion auf der Versuchsseite. Beim Oeffnen mit dem Kupferpole war der Lichtblitz viel stärker, als bei Verwendung von 10 Elementen, und scheinbar über eine grössere Area verbreitet. Beim Schliessen mit dem Zinkpole erscheinen etwas schwächere Lichtblitze nach unten im dunklen Sehfelde. Während der Dauer des Geschlossenseyns dieselben Erscheinungen wie nach dem Schliessen mit dem Kupferpole. Beim Oeffnen mit dem Zinkpole erschien mir ein starker Blitz weissen Lichtes, gefolgt von einer scheinbar mehr als das ganze untere Drittheil des Sehfeldes ausfüllenden, ununterbrochenen Fläche weislich blauen Lichtes.

Legte ich die für die Untersuchung des Geschmackes mit den Spannungsströmen construirte Elektrode des Zinkpales an den harten Gaumen in der Median-Ebene dortwo er an den weichen Gaumen gränzt, und die andere Elektrode an den äusseren Theil des oberen Augenhöhlenrandes, und wurde dann die aus 10 Elementen bestehende Kette geschlossen, so erschien im Momente des Schliessens ein bläulich weisser Lichtblitz nach unten und aufsen im bei geschlossenen Augen dunklen Sehfelde und in dessen Mitte ein rautenähnlich in sich zurückkehrendes breites Band schwach röthlich gelben Lichtes. Während der Dauer des Geschlossenseyns der Kette war continuirlich ein schwacher, in seiner Intensität schwankender Lichtschimmer wahrnehmbar. Beim Oeffnen der Kette mit der Gaumen-Elektrode

wieder stärkerer Lichtblitz gefolgt von einer scheinbar in der Mitte des Sehfeldes aufflackernden Fläche violetten Lichtes. Wurde der Kupferpol am Gaumen applicirt und mit dem andern Pole an der bezeichneten Stelle geschlossen, so erschien im Momente des Schliessens ein Lichtblitz nach oben, und in der Mitte des dunklen Sehfeldes ein weisslich violettes Lichtbild; während der Dauer des Geschlossenseyns war ein vibrirend ab- und zunehmendes sehr schwaches Schimmern, und im Momente des Oeffnens wieder lebhafter Lichtblitz, gefolgt von einer momentan aufflackernden Fläche schwach gelben Lichtes, wahrnehmbar. Ausserdem entwickelte sich am Gaumen, wenn der Zinkpol an ihn angesetzt war, lebhaftes Brennen; und bei jeder geringen Verrückung dieses Poles am Gaumen erschien starker Lichtblitz und das Gefühl, wie wenn an einer kleinen Stelle auf dem Seitenwandbeine die Haare sich sträuben würden.

Liefs ich mir bei einem Strome von 15 Elementen den Kupferpol in der Hinterhauptnackengrube fest andrücken, während ich bei geschlossenem Auge durch sanftes Anlegen des Zinkpoles auf das obere Augenlid schloß, so waren die Lichtphänomene von ausserordentlicher In- und Extensität, im Momente des Schliessens mit röthlich gelbem, in dem des Oeffnens mit lebhaft violetterm Tone. Doch schwanken diese Phänomene fort und fort, weil man eben die auf dem Auge anliegende Elektrode nicht fixiren kann. Diese erzeugt ausserdem lebhaftes Brennen auf der Lidhaut.

Wurden die von der Holtz'schen Maschine gelieferten Ströme mittelst der an den gleichen Stellen, wie früher für die constanten Ströme, angesetzten Elektroden auf die Versuchspersonen geschickt, so trat bei Nichtanwendung einer Luftstrecke und eines Verstärkungsglases, und bei Anwendung eines solchen aber ohne Luftstrecke, bei keiner Versuchsperson eine darauf bezügliche Sensation ein. Bei Einschaltung einer Luftstrecke bis gegen 1 Ctm., und ohne Verstärkungsglas, trat an beiden Polen Vibriren der dort befindlichen Muskeln auf, welches von der Stirn-Elektrode bis an

den Scheitel scheinbar sich erstreckte, dann leichte Schmerzen, welche von der Gesichts-Elektrode gegen die obere Zahnreihe ausstrahlten; doch keine Lichtempfindung. Bei Anwendung eines Verstärkungsglases und kleiner Luftstrecken treten dieselben Erscheinungen nur stärker auf; doch Lichtblitze erscheinen erst bei einer Luftstrecke von 4 bis 5^{mm}, welche dann ebenso rasch wie die Entladungen folgen, und bei schnellerer Rotation (3 Kurbelumdrehungen in der Sekunde) in eine kontinuierliche Erscheinung bläulich weißen Lichtes zusammenfließen. Polwechsel an den Ansatzstellen erzeugt keine wesentlich geänderten Erscheinungen. Außerdem stellte sich bei allen Versuchspersonen, bei manchen schon auf schwächere, bei anderen erst auf stärkere Spannungsströme Kinnbackenkrampf ein.

Durch die Anwendung von Inductionströmen unter Beibehalt der gleichen Ansatzstellen für die Elektroden konnte nur bei einer Versuchsperson innerhalb des noch Erträglichen, was durch diese Ströme an Schmerz und Krampf erzeugt wird, Lichtempfindung hervorgerufen werden; und zwar bei 2 Ctm. Rollenabstand, und Einlage eines Magnetbündels.

Gehörssinn. Der Kopf wurde auf die Seite geneigt, so daß der äußere Gehörgang des Versuchsohres mit Wasser, das mit Schwefelsäure bis zum deutlich sauren Geschmack angesäuert war, gefüllt werden konnte, und in dieser Lage während der Versuchsdauer *frei* gehalten, also auf keine Unterlage gelegt. Man nimmt dabei jedesmal schon ein eigenthümlich dumpfes, unennbares Geräusch wahr, ähnlich dem, welches man wahrnimmt, wenn man in einem Vollbade beide Ohren vollständig unter Wasser taucht. Es ist dieses Geräusch wohl zu trennen von den durch Einleitung der elektrischen Ströme entstehenden Sensationen.

In die saure Flüssigkeit wurde das Drahtende der einen Elektrode wenigstens 1 Ctm. tief eingetaucht, und frei, ohne irgend wo die Haut des Gehörganges zu berühren, gehalten; die andere Elektrode wurde an dem Zitzenfortsatze derselben Seite angesetzt.

Wurde der Strom von 10 Elementen durchgeleitet, empfand ich, doch erst einige Secunden nach der Schließung der Kette, ein schwaches, allmählich stärker werdendes Stechen nebst Wärme in der Tiefe des äußeren Gehörganges. Weder im Momente des Schließens noch in dem des Oeffnens der Kette eine besondere Sensation, gleichgültig ob der Kupfer- oder der Zinkpol im Gehörgange sich befand; keine auf den Strom beziehbare Gehörswahrnehmung.

Der Strom von 20 Elementen erzeugte: beim Schließen mit dem Kupferpole als Ohr-Elektrode ein sehr schmerzhaftes Gefühl, wie von einem Nadelstiche ins Trommelfell; während des Geschlosseneins außer der Fortdauer des Schmerzes keine besondere Empfindung; im Momente des Oeffnens der Kette eine Sensation am Trommelfelle, ähnlich der, welche man hat, wenn man sich mit der Flachhand auf das äußere Ohr einen raschen Schlag giebt. Wurde mit dem Zinkpole als Ohr-Elektrode die Kette geschlossen, so entstand ebenfalls sogleich ein stechender Schmerz am Trommelfelle, der sich während der Dauer des Geschlosseneins rasch bis zum Unerträglichen steigerte: beim Oeffnen der Kette mit dem Zinkpole eine ähnliche Sensation, nur noch stärker, wie früher beim Oeffnen mit dem Kupferpole. Eine eigenthümliche Gehörswahrnehmung entstand bei keiner der angegebenen Variationen des Versuches.

Der Strom von 30 Elementen erzeugte mir beim Schließen mit dem Kupferpole im Ohre das Gefühl wie wenn die Flachhand, nach einem rasch ausgeführten Schlage auf das äußere Ohr, an diesem, es abschließend, festgedrückt bleibt, nämlich die Empfindung eines dumpfen Schlages in der Tiefe des Gehörganges, am Trommelfelle, und ein vibrirendes Geräusch, welches, nämlich das beim Festandrücken der Hohlhand an das äußere Ohr wahrgenommene, zweifellos von der Discontinuität der Contractionen der Muskeln der drückenden Hand und der Muskeln des entgegendrückenden Kopfes herrührt. Das vibrirende Geräusch, welches während des Geschlosseneins der Kette andauernd vernommen wird, halte ich für von der Discontinuität der durch

den elektrischen Strom hervorgerufenen Contractionen der dem äußern und mittleren Ohre zugehörigen Muskeln herührend. Außerdem entstand ein rasch zum Unerträglichen sich steigerndes, stechendes und brennendes Gefühl und Kupfergeschmack auf der Versuchsseite, ferner das Gefühl rasch herannahender Betäubung. Beim Oeffnen der Kette wieder die Empfindung eines starken dumpfen Schlagés in der Tiefe des Gehörganges, am Trommelfelle. Mit dem Zinkpole im Ohre kamen ganz ähnliche Sensationen zur Wahrnehmung.

Der Strom von 40 Elementen verursachte mir der Qualität nach dieselben Sensationen, wie der von 30 Elementen, nur noch viel intensiver, und es wurde schon nach ein Paar Secunden durch nicht mehr beherrschbares automatisches Ausweichen des Kopfes der Strom unterbrochen. ¹⁾

Bei zwei Versuchspersonen traten unter einem Strome von 20 Elementen (das Höchste des für sie auf kurze Zeit Erträglichen) die ganz gleichen Erscheinungen, wie früher angegeben ist, ein, außerdem aber beim Schließsen und Oeffnen der Kette auch Lichtblitze, und bei einer überdies Krampf in den Kaumuskeln und Schwindel.

- 1) Nach diesem Versuche ging ich aus dem Spital und hatte einen 1 Stunde langen Weg zu machen. Es war VVindsille, schön und sonnigwarm, Lufttemperatur nahe 10°. Nach ungefähr einer Viertelstunde bekam ich die mir beim Gehen und auch sonst unter normalen Verhältnissen nie auftretende Empfindung von Schwindel und drohender Betäubung; ein Gefühl, als würde der Kopf nach rechts (der Versuchsseite entgegengesetzt) und vor die Balance-Linie gedrängt; dabei marschirte ich aber ebenso rasch und gut wie gewöhnlich. Ferner machte sich das Gefühl von Taubheit der Empfindung in der Haut des äußeren Gehörganges und der Umgebung auf etwa 3 Ctm. Distanz von ihm auffallend. Dieses Gefühl des Taubseins der Empfindung dauerte fort, während die Empfindung von Schwindel und herannahender Betäubung bald wieder schwand, aber im Verlaufe von 2 Stunden noch mehrmals wiederkehrte. Ungefähr 6 Stunden nach dem Versuche stellte sich bedeutende Wärmesteigerung am äußeren Ohr der Versuchsseite, subjectiv und objectiv wahrnehmbar, ein; dabei war die Ohrmuschel stark geröthet. Dies dauerte über 3 Stunden an. Während all dieser besonderen Erscheinungen war *die Gehörspception vollkommen intact.*

Wurden die von der Holtz'schen Maschine gelieferten Ströme auf die gleiche Weise in das Gehörorgan geleitet, so erfolgte ohne Luftstrecke und ohne Verstärkungsglas nur bei einer Versuchsperson eine Wahrnehmung, nämlich die Empfindung eines warmen Windes an der inneren Wand des Gehörganges, welches sich, bei Vermehrung der Kurbelumdrehungen bis über 3 in der Secunde, gegen die Tiefe desselben concentrirte. Die übrigen Versuchspersonen hatten auch bei Anwendung eines Verstärkungsglases ohne Luftstrecke keinerlei Sensation. Bei Anwendung einer Luftstrecke von 1 bis 3^{mm}, ohne Verstärkungsglas, trat Vibriren der Muskeln um die am Warzenfortsatze anliegende Elektrode ein. Ward die Luftstrecke noch gröfser, gegen 5 bis 8^{mm}, so hörte das Vibriren an der äufseren Elektrode auf; dagegen trat im äufseren Ohr ein nicht unangenehmes Gefühl von im Tempo der Entladungen aufeinanderfolgenden Impulsen auf, welche den Gehörgang scheinbar zu erweitern suchten. Bei noch gröfserer Luftstrecke concentrirte sich dieses Pulsiren in die Tiefe gegen das Trommelfell, und ward schliesslich bis zum Unerträglichen schmerzhaft, ohne dafs ausserhalb Krämpfe, und ohne dafs irgend welche darauf beziehbare Gehörswahrnehmung eintrat. Eine Versuchsperson hatte ausserdem die Empfindung von gegen die Tiefe des Gehörganges fortschreitender Wärme, welche aber bei Anwendung einer Luftstrecke von über 1 Ctm. rasch abnahm.

Bei Anwendung eines Verstärkungsglases und Einschaltung einer Luftstrecke von 1 bis 3^{mm} traten Krämpfe um den Zitzenfortsatz ein, und im Gehörgange die Empfindung eines von der Oberfläche nach der Tiefe in einer konischen Schraubenlinie fortschreitenden Wärmestrahles. Ward die Luftstrecke gröfser, so hatten alle Versuchspersonen das Gefühl immer stärker werdender Paukenschläge am Trommelfelle, welche bei 1 Ctm. Luftstrecke unerträglich wurden.

Eine eigentliche Gehörswahrnehmung bekam keine der Versuchspersonen in allen angegebenen Versuchsvariationen mit den Spannungsströmen.

Nach diesen Versuchen also erregen weder der constante

Strom noch die Spannungsströme von der angegebenen Stärke irgend welche eigentliche Gehörs wahrnehmung. Die Resultate dieser Versuche sind in Uebereinstimmung mit dem Resultate der Versuche von Dr. Sycyanko ¹⁾: »Die Wirkung des galvanischen Stromes auf den Acusticus ruft gar keine rein subjective Gehörssensation hervor, weder bei der Schließung noch bei der Oeffnung der Kette, weder bei der Einwirkung der Anode noch der Kathode«.

Willkürliche Muskeln. Alle Versuche — directe Reizung mit der platten und der Kugel-Elektrode — wurden an einer und derselben Muskelgruppe, nämlich den Beugern der Hand und der Finger, angestellt.

Der constante Strom von 10 Elementen erzeugte allen Versuchspersonen nach 2 Minuten lang dauernder Einwirkung keine Sensation, auch nicht wenn er labil angewendet wurde; dagegen erzeugten die durch rasche Verstellung eines eingeschalteten Commutators hervorgerufenen Unterbrechungen und Stromrichtungswechsel schwache Zuckungen. Der Strom von 30 Elementen erzeugte, schon nach einigen Secunden, in der Tiefe der Weichtheile sich verbreitendes, mit der Stromdauer sich steigernes Wärmegefühl, dann peripherisch ausstrahlendes Ameisenkriechen, unter dem Zinkpole starkes Brennen auf der Haut, doch keine Zuckungen; wurde er aber labil angewendet, so rief er starke Contractionen, und sehr bedeutendes, tief gehendes Wärmegefühl hervor; rasche Wendungen des Commutators erzeugten heftige pendelnde Zuckungen.

Die Inductionsströme erzeugten der am meisten sensiblen der Versuchspersonen den Beginn clonischer Krämpfe bei einem Rollenabstande von 4,8 Ctm; bei weiterer Annäherung der Rollen wurden diese Krämpfe immer stärker und gingen bei vollständiger Deckung der Rollen, ohne Anwendung eines Magnetbündels, in Tetanus über. Bei der wenigst sensiblen Versuchsperson traten clonische Krämpfe erst ein unter Anwendung eines Magnetbündels und bei einem Rol-

1) Ueber die Wirkung des galvanischen Stromes auf das Gehörorgan.
Deutsches Archiv für klinische Medizin 3. Bd., December 1867.

lenabstände von 4,7 Ctm.; und Tetanus trat erst ein bei Anwendung von zwei Magnetbündeln und vollständiger Deckung der Rollen. Dabei gaben alle Versuchspersonen an, daß sie mit der Verstärkung der Inductionsströme fort und fort zunehmende Schmerzen, schließlic bis zum Unerträglichen, nicht so sehr an den Ansatzstellen der Elektroden, sondern namentlich in den gereizten Muskeln empfinden; doch in der Weise, daß bei Anwendung von Magnetbündeln die Schmerzen weniger dünnstechend wurden.

Die von der Holtz'schen Maschine gelieferten Ströme erzeugten der am meisten sensiblen Versuchsperson clonische Krämpfe unter Anwendung eines Verstärkungsglases und einer Luftstrecke von 5^{mm}; mit der Vergrößerung der Luftstrecke wurden die clonischen Krämpfe stärker und stärker, und gingen bei einer Luftstrecke von 12^{mm} in Tetanus über. Bei der wenigst sensiblen Versuchsperson traten clonische Krämpfe ein unter Anwendung eines Verstärkungsglases und einer Luftstrecke von 1 Ctm., welche erst bei Anwendung zweier Verstärkungsgläser und einer Luftstrecke von 7^{mm} in Tetanus übergingen. Dabei gaben alle Versuchspersonen an, daß unter der Einwirkung der Spannungsströme zwar auch Schmerz sowohl an den Ansatzstellen der Elektroden als auch in den gereizten Muskeln besteht; allein er sey viel weniger dünnstechend, und bei hinreichend starkem Aufdrücken der Elektroden nur auf den sich contrahirenden Muskel beschränkt. Außerdem entwickelt sich bei etwas längerer, 20 bis 30 Secunden dauernder Contraction ein immer deutlicher werdendes Wärmegefühl in der Masse des Muskels, ähnlich wie unter der Einwirkung des constanten Stromes von hinreichender Stärke. Als ich einmal unter Anwendung zweier Verstärkungsgläser und einer Luftstrecke von 5^{mm} eine Minute lang die Spannungsströme durch mit den Händen festgehaltene Metallcylinder auf mich einwirken ließ, hatte ich die Empfindung bedeutender Wärme in der Masse der sich contrahirenden Muskeln des Vorder- und Oberarmes, und einen ganz wohl erträglichen, nicht dünnstechenden Schmerz; doch ein Paar Stunden dar-

auf, und dann durch mehr als drei Tage andauernd, machte sich das jedem Turner bekannte, und Turnschmerz benannte Gefühl in beiden oberen Extremitäten sehr bedeutend bemerklich.

Es ist jedoch hervorzuheben, daß der durch die Inductionsströme hervorgerufene Tetanus meist bedeutend steifer ist, als der durch die Spannungsströme erzeugte, wenigstens bei der gewöhnlichen Rotationsgeschwindigkeit von zwei Kurbelumdrehungen in der Secunde. Er wird mit der Steigerung dieser letzteren allerdings steifer; allein bei der jetzigen Einrichtung der Maschine ist eine so große Steigerung der Rotationsgeschwindigkeit, daß ein gleich steifer Tetanus wie von den Inductionsströmen erzielt würde, nicht möglich.

Nach diesen Versuchen kann ausgesprochen werden: daß die von der genannten Holtz'schen Maschine unter Anwendung von einem Verstärkungsglase und 12^{mm} Luftstrecke bis zwei Verstärkungsgläsern und 7^{mm} Luftstrecke, und bei zwei Kurbelumdrehungen in der Secunde, gelieferten Spannungsströme bei directer Reizung des Muskels ungefähr in der Stärke gleichwerthig sind mit den von dem beschriebenen Inductionsapparate unter Anwendung von 0 Magnetbündel und vollständiger Rollendeckung — bis zwei Magnetbündeln und vollständiger Rollendeckung gelieferten secundären Strömen.

Haut. Die Wirkungen der von der Holtz'schen Maschine gelieferten Ströme auf die Haut müssen in zwei Gruppen getrennt werden.

In die eine Gruppe gehören jene Wirkungen, welche unter den Elektroden entstehen, wenn diese eine etwas längere Zeit, mehrere Secunden oder Minuten, oder noch länger, unverrückt an einer und derselben Stelle der Haut angehalten, angedrückt werden. Diese Wirkungen sind ganz ähnlich und vergleichbar jenen, welche die Inductions- und constanten Ströme unter den gleichen Bedingungen auf der Haut ebenfalls hervorbringen, nämlich: die Empfindung von mehr weniger heftigem Brennen, Stechen, dann einfache, nach dem Abheben der Elektroden bald wieder schwindende Rö-

thung, oder Röthung und Verdickung der Haut, welche längere Zeit bleibt und endlich unter Abschuppung sich wieder verliert, oder Gänsehaut, oder Knötchen-, Bläschen-, Quaddel-Bildung. Auf diese Wirkungen will ich hier nicht weiter eingehen.

Die andere Gruppe der Wirkungen der Spannungsströme auf die Haut ist mit den Wirkungen der Inductions- und constanten Ströme auf dieselbe nicht vergleichbar aus dem Grunde, weil sie hervorgebracht werden dadurch, daß zwischen Elektrode und Körper eine mehr weniger große Luftstrecke besteht, welche die Spannungs-Elektricität als Funkenstrom, als Lichtfaden durchsetzt, was bei den stärksten constanten Strömen nie, und bei den Inductionsströmen nur dann der Fall ist, wenn sie von Inductorien solcher Stärke herrühren, wie sie zu therapeutischen Zwecken, wenigstens bisher nie verwendet wurde. Obwohl den Physikern die Erfahrung gang und gäbe ist, daß die elektrische Spannung auch bei den mächtigsten Batterien galvanischer Elemente nie so groß wird, daß ein Funke durch eine merkliche Luftstrecke überspringt, ja daß, wie Poggen-dorff¹⁾ hervorhebt, Gassiot mit seiner großen Wasser-batterie von 3250 Zellen nur Funken von 0,02 Zoll engl. Länge darstellen konnte, so führte ich doch, um meinen Mitexperimentatoren das Factum *ad oculos* zu demonstrieren, einen Versuch durch. Der Strom von allen eben verfügbaren Elementen, 70 an der Zahl, wurde mittelst meiner oben beschriebenen Elektrode Fig. 5, Taf. IV auf die Haut zu leiten gesucht. Es wurden nacheinander die kleinen Luftstrecken 2^{mm}, 1^{mm}, $\frac{1}{2}$ ^{mm} versucht; es erfolgte keine Einwirkung so lange bis eben das metallische Ende der Elektrode mit der Haut in unmittelbaren Contact kam. Das gleiche Resultat hatte ein Versuch mit den faradischen Strömen, welche von dem genannten Inductionsapparate unter Anwendung aller Verstärkungsmittel erhalten wurde.

Die Wirkung dieser durch eine Luftstrecke auf die Haut geschickten Spannungsströme ist außer nach der Stärke der

1) Diese Annalen Bd. 132, S. 108.

Ströme, nach der Beschaffenheit der Haut, etc. besonders darnach verschieden, ob sie nur momentan, oder eine meßbare Zeit auf eine Hautstelle einwirken.

Bei *momentaner Einwirkung*, — welche offenbar stattfindet, wenn man die Elektrode in, innerhalb der eben bestehenden Schlagweite der Maschine beliebig großer Entfernung von der Haut und längs derselben mit der Geschwindigkeit einer mäsig schnellen Schreibebewegung hinführt, — bemerkt man alsbald an den von dem Funkenströme getroffenen Stellen eine immer deutlicher werdende Erbleichung. Diese Erbleichungsstreifen sind unter das Niveau der umgebenden Haut etwas vertieft, ihre Blässe nimmt rasch zu, so daß nach Verlauf von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Minute die Erbleichung am stärksten, ihre Breite am größten ist. Diese letztere variirt je nach der Stärke der angewendeten Spannungsströme, nach der Größe der Luftstrecke, durch welche diese auf die Haut geschickt wurden, und nach der Form der verwendeten Elektrode zwischen 2 bis 5 und mehr Millimeter. Die Erbleichung dauert 15 bis 30 Minuten; hierauf, oder schon etwas früher, erscheint zu beiden Seiten des Erbleichungsstreifens ein anfänglich schmaler Streifen von Röthung, welcher, immer breiter werdend, schließlic mit dem der andern Seite zusammenfließt, so daß dann in der Mitte des früheren Erbleichungsstreifens die tiefste Röthe, also statt des früheren weißen ein etwas breiterer rother Streifen besteht, welcher durch 5 bis 12 Stunden, manchmal noch länger anhält, um hierauf vollständig zu verschwinden.

Benutzte ich die kugelförmige Elektrode, so erschienen diese Erbleichungsstreifen auch, besonders auf zarteren Häuten, wenn ich mit der Elektrode, sie mit der Haut in Contact lassend, auf dieser herumstrich, weil dann neben der Contactstelle zahlreiche dünne Funkenfäden von der Kugel auf die Haut übersprangen.

Ist die Stärke der auf die Haut überspringenden Spannungsströme nur einigermaßen bedeutend; wie fast jedesmal bei Anwendung eines Verstärkungsglases, so ragen aus

den Erbleichungsstreifen die Haarbälge und Drüsenmündungen über das Niveau der Haut hervor, d. h. es entsteht Gänsehaut. Man kann also sagen: *Mit den Spannungsströmen läßt sich auf der Haut des Lebenden in Gänsehautlinien schreiben.* In meinen bisherigen Beobachtungen war dies immer, *an empfindungsgelähmten Hautstellen ebenso wie an mit normaler Empfindung begabten* der Fall. Bei hinreichender Stärke der Spannungsströme ist das Hervortreten der Haarbälge und Drüsenmündungen über das Hautniveau so bedeutend, daß die Erbleichungsstreifen wie mit grobkörnigem Gries aufgestreut erscheinen. In manchen Fällen, namentlich wenn ein älteres Versuchsindividuum vor nicht zu langer Zeit an Unterhautfett bedeutend abgenommen, und deshalb eine mehr laxe Haut hat, erscheint nach Einwirkung kräftiger Spannungsströme außer der grobkörnigen Gänsehaut auch die Epidermis gleichsam in wallförmigen Schneewehen zusammengeschoben.

Man kann, wenn man rasch parallele und einander hinreichend nahe Erbleichungsstreifen zeichnet, größere Hautparthien durch die Spannungsströme erblassen machen. Ich liefs zur leichteren Ausführung dieser Absicht die oben erwähnte gabelförmige Draht-Elektrode construiren. Bei geschickter Führung dieser Elektrode strömt aus jeder Branche ein Funkenstrom aus. Die derartig auf die Haut dirigirten Spannungsströme von beträchtlicher Stärke müssen auf die glatten Muskeln und Gefäße der Haut eine mächtige Wirkung äußern, was sich außer aus der Erbleichung und Gänsehaut daraus erschließen läßt, daß in einem Falle (Stärke der Spannungsströme = 1 Verstärkungsglas, 12^{mm} Luftstrecke zwischen Conductur und Messingständer, dann 15^{mm} Luftstrecke zwischen Elektrode und Körper, und 2½ Kurbelumdrehungen in der Secunde) ein auf eine so erzeugte größere, gegen 50 Quadratcentimeter messende Erbleichungsfläche der Rückenhaut aufgelegter Quecksilberbehälter eines Geißler'schen Thermometers eine Temperaturerniedrigung von 1¼ Zehntelgrad gegen die Umgebung nachwies. Dieser Quecksilberbehälter ist ein cy-

lindrischer von 3^{mm} äußerem Durchmesser und 2 Centimeter Länge.

Bemerkenswerth ist die Erscheinung, daß der von der Elektrode einfach abgehende Funkenstrom an der Haut sich baumwurzelartig in mehrere, scheinbar 2 bis 4^{mm} lange Aeste theilt, die dann erst sich in die Haut einsenken. Diefs ist besonders an mit kurzen Haaren besetzten Hautparthien der Fall, am Handrücken, an der Streckseite der Gliedmassen. Dabei ändert der Funkenfaden auch seine Farbe; während er noch ungetheilt mehr weiß ist, erscheint er in seinen in die Haut sich einsenkenden Wurzeln lebhaft rosa- selbst rubinroth.

Die *Wirkungen der Spannungsströme bei längerer, nach Secunden, oder Minuten zählender Einwirkungsdauer auf die Haut* habe ich an mir selber beobachtet.

Indem ich mit der rechten Hand die Kurbel drehte, stützte ich den linken Ellenbogen auf den Tisch, presste die halbgeballte linke Faust fest an die Brust, und liefs auf den Rücken derselben die Spannungsströme einwirken. Es ist diese oder eine noch strammere Fixirung der Einwirkungsstelle nothwendig, wenn man erzielen will, daß die Spannungsströme eben durch eine längere Zeit nahe denselben Punkt treffen, weil die frei gehaltene Hand wegen der Schmerzhaftigkeit der Einwirkung auch gegen den kräftigsten Willen erhebliche Schwankungen macht.

1. Zuerst liefs ich, nachdem ich den einen Conductor ableitend mit der Erde verbunden hatte, von der größeren Kugel-Elektrode des anderen Conductors die *ohne Anwendung eines Verstärkungsglases* bei 2 Kurbelumdrehungen in der Secunde erhaltenen Spannungsströme durch eine Luftstrecke von nicht ganz 1 Centim. während $\frac{1}{2}$ Minute möglichst immer auf die nämliche Stelle meines linken Handrückens überspringen. Ich empfand dabei lebhaftes prikelndes Brennen, welches mit dem Aufhören des Stromes auf kurze Zeit nachliefs, dann aber sich fort und fort steigerte, ganz ähnlich wie bei einer Verbrennung leichtesten Grades. Anfänglich war die Einwirkungsstelle blaß und

unter das Hautniveau vertieft, und hatte einen ziemlich breiten rothen Hof, welcher bald durch seine weitergehende Verbreiterung die blasse Stelle verdrängte, so daß dann an der Einwirkungsstelle lebhaftere Röthung bestand, welche aber über das Hautniveau erhaben war. Bald zeigte sich in der Mitte dieser Röthung wieder Blässe, die aber jetzt nicht vertieft, sondern sogar noch über die Röthung erhoben war, und ganz die Charaktere eines Brandbläschens zeigte. Der Schmerz steigerte sich noch mehr, und die ganze afficirte Stelle war in der Temperatur objectiv erhöht. Das Blasenhäutchen machte übrigens die bei den verschiedenen Bewegungen der Hand verschiedenen gerichteten Faltungen der umgebenden Epidermis mit. Nach ungefähr 5 Stunden hatte der Entzündungshof, indem er sich nach und nach enger zusammenzog, das Bläschen wieder verdrängt, so daß jetzt wieder eine etwas weniger umfangliche, über das Hautniveau erhabene Röthung bestand, welche sowie die Empfindung des Brennens immer schwächer ward. Nach ungefähr 16 Stunden war die ganze Affection spurlos verschwunden.

2. Ich liefs aus den gröfseren Kugel-Elektroden von beiden Conductoren bei 2 Kurbelumdrehungen in der Secunde durch eine 4 bis 5^{mm} lange Luftstrecke *Büschelströme* während 15 Secunden auf den linken Handrücken überspringen, indem ich die beiden Elektroden 4 Centim. weit auseinander stellte, und dann den Handrücken in die angegebene Nähe (4 bis 5^{mm}) zu den Kugeln brachte.

Ich empfand anfänglich weniger, bald mehr und mehr heftig brennenden Schmerz an beiden Polen. Nach Aufhören des Reizes sah ich an der Einwirkungsstelle des + Poles einen nahe 5^{mm} im Durchmesser haltenden, runden, weissen Fleck, der von einem ebenso breiten, diffus in die Umgebung übergehenden, rothen Hofe umgeben war, und im Centrum einen etwa Quadrat-Millimeter grossen rothen Punkt hatte. Am — Pole war ein rother Fleck von geringerer Ausdehnung als der am positiven Pole sichtbare weisse Fleck; er hatte einen dunkelbraunen Punkt in der

Mitte. Nach 2 bis 3 Minuten wurde dieser rothe Fleck weiß, während der braune Punkt in der Mitte ungeändert blieb, und war von einem weit weniger breiten, rothen ebenfalls diffus endenden Hofe umgeben, als der weiße Fleck am positiven Pole. In diesem Stadium war der weiße Fleck sowohl am + wie am — Pole sicht- und fühlbar unter das umgebende Hautniveau vertieft. Nach ungefähr 15 Minuten war der weiße Fleck am + Pole allmählich in einen rothen übergegangen, der über das umgebende Hautniveau erhoben war, und bald in seiner Mitte wieder eine blasse Stelle zeigte, welche aber noch mehr erhoben war, und die sonstigen Charaktere eines Bläschens zeigte. Die Temperatur des Bläschens und ihres gerötheten Hofes war, objectiv wahrnehmbar, über die der Umgebung erhöht. Am — Pole entwickelten sich ähnliche Erscheinungen, doch in der Weise, daß der positive Pol in der Entwicklung immer dem negativen voraus war. Das Epidermisbläschen ward während der ersten Stunden immer praller, höher, größer; doch verschob es sich bei den Muskelbewegungen der Hand gerade ebenso in Falten, wie die Epidermis an den übrigen Stellen. Im ungespannten Zustande der Haut des Handrückens erschien die Farbe dieser Bläschen wie die der normalen Haut. Wurde aber die Haut des Handrückens durch Muskelcontractionen, Faustballen, Beugung der Hand stark gespannt, so schwand der Röthungshof bis auf einen sehr schmalen Ring, und die Farbe des jetzt zwar weniger aber doch noch sicht- und fühlbar erhabenen Bläschens hob sich deutlich durch einen gelben Ton von der blassen Farbe der gespannten Umgebungshaut ab. Nach 3 Stunden hatte die gelbliche Färbung des Bläschens zugenommen, dagegen ihre Ausdehnung, wegen des allseitigen Hereindrängens des rothen, nun noch mehr sich erhebenden Hofes in dasselbe, abgenommen. Der Schmerz war verschwunden, kehrte aber sogleich wieder, wenn man mit einem Finger gelinde über die Erhabenheit hinstrich. Die Bläschen blieben bis in den dritten Tag, indem sich ihre Farbe in bräunlich umwandelte. Ihr gerötheter Hof war

sehr schmal geworden; der Schmerz wurde beim Darüberstreichen sofort wieder hervorgerufen. Dann vertrockneten die Bläschen, das am positiven Pole, welches während aller Entwicklungsstadien eine gröfsere Ausdehnung als das am negativen hatte, fast um einen Tag später. Nach dem Abfallen der Borkchen, das erst gegen den 14. Tag erfolgte, erschienen die betreffenden Hautstellen, ausser einer etwas dunkelrothen Pigmentirung, vollkommen gleich mit der umgebenden, intact gebliebenen Haut.

3. Unter Anwendung eines Verstärkungsglases (Holtz'sche Flasche) liefs ich durch eine 13^{mm} betragende Luftstrecke von jedem Pole einen reinen Funkenstrom überspringen. Der Schmerz dabei war schier unerträglich, und es gehörte alle Willenstärke dazu, um diese Einwirkung nur durch 10 Secunden auszuhalten. Nach dem Aufhören der Einwirkung hörte auch der Schmerz fast ganz auf, und steigerte sich nicht, wie in den Versuchen 1, 2, bald wieder, sondern erst nach einer halben Stunde, doch nur am negativen Pole. An den Einwirkungsstellen der beiden Pole erschien ein, verhältnifsmäfsig gegen die früheren Versuche, viel gröfserer, unter das Niveau der Umgebungshaut vertiefter, weifser Fleck, jeder mit einer breiten, diffus endenden Röthung umgeben. Die Epidermis dieser Stellen und der Umgebung in 4 bis 5facher Entfernung (der Durchmesser des weifsen Fleckes als 1 angenommen) war in nach dem weifsen Centrum gerichteten Strahlen gefaltet, und viel weniger verschiebbar als an den intacten Stellen; dabei fühlte sie sich praller an. Die Blässe und Vertiefung der Einwirkungsstellen dauerte bedeutend länger als in den Versuchen 1, 2. Nach einer halben Stunde war die Vertiefung in eine Erhöhung umgewandelt, ohne dafs die Blässe in Röthe übergegangen wäre; der + Pol hatte nur mehr einen schmalen rothen Hof, und die Schmerzhaftigkeit daselbst war sehr gering, dagegen war sie am negativen Pole, der noch von einem breiten Röthungshofe umgeben war, bedeutend. Zur Bläschenbildung kam es nicht. Nach 12 Stun-

den war von der Affection nichts mehr zu sehen und zu fühlen.

Obwohl es nach den schönen Untersuchungen Poggen-dorff's¹⁾ »Ueber die Wärme-Entwicklung in der Luftstrecke elektrischer Entladungen« kaum zweifelhaft seyn konnte, daß die in den Versuchen 1, 2 erschienenen Bläschen durch die Wärme-Entwicklung der Büschelströme veranlaßt, daß sie Brandbläschen seyen, machte ich doch folgenden Controlversuch. Ich füllte einen Kautschuckballon mit Wasser von 60° R. und spritze dieses durch eine 1 Ctm. lange Luftstrecke in einem sehr dünnen Strahle während 10 Secunden von unten gegen eine 7^{mm} im Durchmesser haltende Kreisfläche meines linken Handrückens, nachdem ich die übrigen Stellen gegen die Einwirkung dadurch geschützt hatte, daß auf sie ein Lappen von Hirschleder, aus welchem jenes Kreisloch ausgeschnitten war, mittelst einer consistenten Salbe geklebt wurde. Ich empfand dabei einen noch heftiger brennenden Schmerz als beim Einwirken der Büschelströme, aber die Entwicklung der Blase war ganz ähnlich, nur fehlte die anfängliche Erbleichung.

Ist aber die Bläschenbildung in den Versuchen 1, 2 als ein Wärmeeffect der Büschelströme aufzufassen, dann er-giebt sich eine merkwürdige Uebereinstimmung der Resul-tate dieser physiologischen Versuche mit den Resultaten der eben erwähnten physikalischen Untersuchungen Poggen-dorff's, nämlich:

Poggendorff fand, *daß die Wärmewirkung bei der Flaschenentladung im Ganzen viel geringer ist als bei der directen Entladung (l. c. p. 130).*

In meinen Versuchen 1, 2, wo Büschelströme auf die Haut einwirkten, entstanden Brandbläschen; im Versuche 3, wo reine Funkenentladungen einwirkten, kam es *nicht* zur Bildung von Brandbläschen;

Poggendorff fand: *die directen Entladungen der In-fluenzmaschine sind wärmer am positiven Pol als am negativen (l. c. pag. 115).*

1) Diese Annalen Bd. 132.

In meinem Versuche 2, ist die Entwicklung der Erscheinungen am positiven Pole voraus der Entwicklung am negativen Pole, und das Brandbläschen am positiven Pole dauert länger als das am negativen Pole; was wohl zweifellos auf eine intensivere Wärme-Einwirkung am positiven Pole schliessen lässt.

Poggendorff fand, *dass bei der Funkenentladung die polare Temperaturdifferenz eine umgekehrte ist, d. h. die Erwärmung am negativen Pole gröfser als am positiven.*

In meinem Versuche 3 ist nach Verlauf einer halben Stunde nach der Einwirkung der reinen, compacten Funken am positiven Pole ein schmaler rother Hof und die Schmerzhaftigkeit sehr gering, dagegen am negativen Pole ein breiter Röthungshof und die Schmerzhaftigkeit bedeutend.

Auffallend ist noch, dass man, wenn der eine Pol mit einer Person leitend verbunden ist, welche nicht im Mindesten elektrisch isolirt genannt werden kann, weil sie auf gewöhnlichem Boden steht, oder auf irgend einem Stuhle sitzt, oder in einem gewöhnlichen Bette liegt, während der andere Pol frei in die Luft gehalten, oder mit der Erde leitend verbunden ist, — von dieser Person an jedem Punkte ihrer Körperoberfläche Funken ziehen kann. Wird eine solche Person von einer zweiten fest berührt, so kann man auch von dieser, wiewohl jetzt schwächere Funken ziehen. In besonders günstigen Fällen, wenn, wie früher erwähnt, trockene Nordluft herrscht und dann die Maschine besonders kräftig wirkt, kann man der letzten von vier durch festen Contact verbundenen Personen noch, wenigstens durch das Gefühl wahrnehmbar, Funken entziehen.

Bezüglich der mit den Spannungsströmen an Kranken erzielten therapeutischen Erfolge habe ich als vorläufiges Resultat meiner diesbezüglichen Versuche in einer vorläufigen Mittheilung im »Centralblatt für medizinische Wissenschaften (1)« Folgendes bereits veröffentlicht:

1. Die Spannungsströme leisten bei Paralyseu dasselbe was die faradischen Ströme leisten;

1) 1868. No. 5.

2. Bei Empfindungslähmungen der allgemeinen Decke wirken die durch eine Luftstrecke auf die Haut geschickten Spannungsströme weit kräftiger als die mittelst der elektrischen Geißel auf die Haut applicirten faradischen und constanten Ströme. In einem Falle von localer Anästhesie (an den Fingerspitzen) wurde der von 60 Siemen'schen Elementen beschickte elektrische Pinsel nicht empfunden, während die durch eine nur geringe Luftstrecke (3^{mm}) auf diese Stellen gesendeten Spannungsströme bei Anwendung nur eines der kleinen Holtz'schen Verstärkungsgläser bereits schmerzhaft, doch noch erträglich empfunden wurden;

3. Die im Vorhergehenden beschriebenen, bei momentaner Einwirkung auf die Haut eintretenden Wirkungen der Spannungsströme auf die glatten Muskeln und Gefäße der Haut. Diese eminent kräftige Wirkung der Spannungsströme auf die glatten Muskeln und Gefäße der Haut ist es offenbar, welche die im Gefolge von Lähmungen auftretenden passiven Hyperämien und Schwellungen der Haut unerwartet rasch zum Schwinden bringt.

Nach diesen Hauptzügen der therapeutischen Wirkung der Spannungsströme erscheint der Ausspruch gerechtfertigt: *dafs die Spannungsströme eine wesentliche Ergänzung des elektrischen Heilapparates sind.*

Außerdem können die durch die Thätigkeit der Holtz'schen Maschine in grösster Menge mit Ozon geschwängerte Luft oder andere Gase und Flüssigkeiten therapeutisch verwerthet werden; mit welchem Erfolge? läst sich vorläufig noch nicht aussprechen.

Meine mit den Spannungsströmen an Kranken seither gemachten Erfahrungen lassen diese vorläufige Mittheilung vollinhaltlich aufrecht. Die bezüglichlichen Krankengeschichten werden in einem medizinischen Fachblatte ¹⁾ veröffentlicht.

Hier will ich nur noch beifügen, dafs die Spannungsströme auch durch dicke und trockene Epidermislagen, Hautschwielen mit Leichtigkeit durchgehen, was bekanntlich bei den faradischen und constanten Strömen nicht der Fall ist.

1) Medizinische Jahrbücher der k. k. Gesellschaft der Aerzte in Wien. 1868. Heft 3.

Ferner dafs der Funkenfaden der Spannungsströme wohl die feinste Reizsonde abgibt, die sich denken läfst, mit welcher die isolirte Reizung der kleinsten Nervenfasern möglich ist.

Endlich glaube ich noch die Bemerkung anschliessen zu sollen, dafs Niemand weniger als ich der Meinung seyn kann, mit dem Vorstehenden sey die Untersuchung über die Wirkungen der so interessanten elektrischen Ströme der Holtz'schen Maschine erschöpft.

IV. Versuche über die Theilung des Batteriestroms mit Rücksicht auf die Theorie derselben; von K. W. Knochenhauer.

(Schluß von S. 461.)

Um schliesslich die Vertheilung nach dem Thermometer zu beobachten, wurden die Zweige $z_1 = 15' K$, $8'',1$ Neusilberdraht und Th. V, $z_2 = 16'$ Eisendraht und Th. V, die wiederum gleichen galvanischen Widerstand und a_1 nahe $= a_2$ haben, in den Stamm der Batterie von 2 Fl. eingesetzt ¹⁾.

No. 8. Eisendraht.

Stamm	D	ϑ	ϑ_1	ϑ_2	S
26 + Th. II	40	16,2	0,333	0,193	1,016
368,6 + Th. II	24	4,5	0,495	0,112	1,038
	32	8,1	0,467	0,122	1,032
	40	12,5	0,453	0,123	1,024
	48	17,8	0,435	0,125	1,013
	56	23,5	0,423	0,130	1,011

Nach dem Thermometer hängt die Theilung des Stroms von dem elektrischen Widerstand der Zweige ab, der frühern Beobachtungen zufolge in Eisendraht bei schwächern

1) Hier ohne die constanten $8'k$ in z_1 und z_2 .

Strömen bedeutender als bei stärkern ist, der hier also bei den schwächern Ladungen der Batterie die Wärme in z_1 verhältnißmäßig mehr steigert und in z_2 vermindert. In dem geschlossenen Ring der Zweige circulirt nur ein schwacher Strom, namentlich bei den stärkern Ladungen der Batterie.

Zu den Versuchen mit dem in Spirale II eingeschobenen Eisendrahtbündel wurde, nach Fig. 9 Taf. III, II soweit von dem Galvanometer entfernt, daß eine Bewegung des Drahtbündels an dieser Stelle den Stand des Spiegels nicht änderte. Der thermoelektrische Strom gab durch die schon vorher angegebenen Zweige $i_1 + i_2 = +154$, $-i_1 + i_2 = 0$; als das Drahtbündel sich in II befand, blieb die Ablenkung des Spiegels unverändert, so daß II und II E gleichen galvanischen Widerstand haben ¹⁾.

Diese Zweige wurden in die Batterie von 2 Fl. eingeschaltet. Es fand sich, als II leer war,

	$i_1 + i_2$	$-i_1 + i_2$	z_1 allein	z_2 allein
Galv.	+ 12	0	+ 11,8	+ 11,8
Th. II	19,4	21,0	16,1	16,1

und als das Eisendrahtbündel eingeschoben war (II E)

	$i_1 + i_2$	$-i_1 + i_2$	z_1 allein	z_2 allein
Galv.	+ 12	0 ²⁾	+ 12	+ 12
Th. II	7,3	7,0	16,1	2,5.

Auf die Ablenkung des Spiegels übt das Drahtbündel keinen Einfluß aus, sie richtet sich nach dem galvanischen Widerstand der Zweige; dagegen zeigt wieder das Thermometer bei II E einen großen elektrischen Widerstand in z_2 ,

- 1) Nur beim Einschieben des durch frühere Versuche magnetisirten Drahtbündels fand bei $-i_1 + i_2$ eine Ablenkung bis + 50, beim Herausziehen bis - 50 statt. Wurde das Bündel umgekehrt, so war der Erfolg entgegengesetzt. Es ist diels ein inducirter Strom, der in der Verbindung $+i_1 + i_2$ entgegengesetzt auf den Spiegel wirkt.
- 2) Soll das Galvanometer in der Verbindung $-i_1 + i_2$ sogleich 0 zeigen, so muß die Batterie schon mehr Male vorher entladen seyn, damit das Drahtbündel seinen Magnetismus erhält und nicht weiter ändert; kehrt man es um, so entstehen Ablenkungen, die erst nach und nach in 0 übergehen. Beim Wechsel von $-i_1 + i_2$ in $+i_1 - i_2$ ändert der Spiegel seine Einstellung um 2 bis 3 Scalentheile.

an, der in der folgenden Reihe die Stromtheilung nach den Angaben des Thermometers erklärt.

No. 9. Batt. 2 Fl. $z_1:167,7$ $z_2:11E$.

Stamm.	D	ϑ	ϑ_1	ϑ_2	S	l	$\lambda^1)$
27 + Th. II	40	4,2	0,281	0,330	1,104	154,1	152,9
194,7 + Th. II	24	2,1	0,421	0,184	1,078	258,8	253,3
	32	3,5	0,405	0,198	1,081	243,8	233,3
	40	5,3	0,380	0,216	1,080	225,9	220,5
	48	7,8	0,335	0,233	1,068	205,8	203,6
	56	10,4	0,325	0,249	1,069	192,8	189,9
	64	13,4	0,307	0,259	1,063	183,4	181,1

Diese Reihe zeigt ebenso wie No. 8, daß schwächere Ströme mehr als stärkere gehemmt werden, daher findet man bei schwächern Ladungen der Batterie eine verhältnißmäßsig größere Wärme in z_1 , eine kleinere in z_2 und somit größere Werthe von l oder λ . Der in den Zweigen circulirende Strom ist bei weitem nicht so stark als bei Pl. C, das doch einen etwas geringern Widerstand hat als 11E bei $D=40$.

Der mit der Stärke des Stroms wechselnde Widerstand erklärt zum Theil auch die folgende Reihe:

No. 10. Batt. 2 Fl. $D=40$. $z_2:11E$.

Stamm	z_1	ϑ	ϑ_1	ϑ_2	S	l
27 + Th. II	167,7	4,5	0,283	0,314	1,092	158,3
	46,6	9,0	0,633	0,072	1,064	157,5
	31,0	11,0	0,723	0,042	1,051	160,2
187 + Th. II	339,4	3,6	0,171	0,447	1,082	206,0
	216,3	4,4	0,290	0,312	1,097	208,3
	169,7	5,0	0,358	0,229	1,077	214,7
	97,9	6,7	0,535	0,107	1,059	231,2
	77,6	7,6	0,606	0,075	1,052	239,1
	46,6	9,3	0,725	0,034	1,037	250,6

Im kürzern Stamm bleiben die Werthe von l ziemlich gleich groß, im längern wachsen sie mit Verkürzung von z_1 ;

- 1) Ich habe zur Controle die Reihen öfter auch mit Ausschluss von Th. II durchgeführt und aus ϑ' und ϑ'' (der Wärme in z_1 und z_2) l berechnet; dieser Werth ist mit λ bezeichnet.

hier grade der umgekehrte Gang wie in No. 2 und 3 bei Pl. C.

Es wurden noch wie in No. 7 bei ziemlich gleicher Wärme in z_1 und z_2 die Zweige um gleich viel Kupferdraht verlängert.

No. 11. Batt. 2 Fl. $D=40$. Stamm: 27 + Th. II.

z_1	z_2	ϕ	ϕ_1	ϕ_2	S	l	λ
149,6	II E	4,3	0,311	0,306	1,111	151,0	149,6
+ 186,7	+ 168,7	4,9	0,292	0,255	1,046	160,5	158,2

Das Resultat weicht von dem in No. 7 völlig ab, ohne daß der Wechsel im Widerstand es erklärt; die Art des Widerstandes in II E ist eine andere als in Platindraht, wie dies später noch deutlicher hervortreten wird.

Den Einfluß eines größeren Widerstandes im Stamm lehrt die folgende Reihe kennen.

No. 12. Batt. 2 Fl. $D=40$. $z_1: 218,6$. $z_2: \text{II E}$.

Stamm	ϕ	ϕ_1	ϕ_2	S	l
194 + Th. II	4,5	0,300	0,283	1,080	225,7
+ Pl. B	3,4	0,306	0,286	1,088	226,3

Der zum Stamm zugefügte Platindraht B übt wenig Einfluß aus.

Die letzten Versuche betrafen die Verbindungen M (N) und $M(N \times C. 4)$. Es waren in z_2 Fig. 8, Taf. III 4' K und Spir. M hinzugefügt; N stand zu M parallel um 6" entfernt, und konnte durch $C + 4' K$ geschlossen werden; in z_1 waren 49½ K¹⁾ eingeschaltet; die Zweige standen in dem Fig. 8, Taf. III angegebenen Bogen des thermoelektrischen Elements. Sowohl bei offenem als bei geschlossenem N wurde die gleiche Ablenkung des Spiegels beobachtet, $i_1 + i_2 = +161$, $-i_1 + i_2 = 0$.

Als dieselben Zweige in die Batterie von 2 Fl. genommen waren, erhielt ich bei $M(N)$

1) Nach den Angaben Ann. Bd 127, S. 445 ist der Widerstand von $M = 4,23$, von $M + 4' K = 4,6$; von 49½ K ist er ebenfalls $= 4,6$.

	$+i_1 + i_2$	$-i_1 + i_2$	x_1 allein	x_2 allein
Galv. + 12	0	—	—	—
Th. II 17,2	18,6	14,3	14,3	14,0
und bei $M(N \times C.4)$				
Galv. + 12	0	—	—	—
Th. II 11,0	11,5	14,3	14,3	4,8.

Eine Magnetisirung des Spiegels wurde beim Wechsel von $-i_1 + i_2$ in $+i_1 - i_2$ nicht bemerkt. Auch hier richtet sich die durch das Galvanometer angegebene Stromtheilung nach dem galvanischen Widerstand, während nach dem Thermometer der elektrische Widerstand der Zweige sehr ungleich ist.

Die Wärme in den Zweigen zeigt die folgende Reihe:

No. 13. Batt. 2 Fl. $D = 40$. $x_2 : M(N \times C.4)$

Stamm	x_1	ϕ	ϕ_1	ϕ_2	S	l	λ
27 + Th. II	74,9	10,2	0,256	0,269	1,024	73,0	73,6
182,4 + Th. II	85,6	9,0	0,266	0,266	1,032	85,6	85,6

$x_2 : M(N \times II E.4)$

27 + Th. II	114,6	10,8	0,261	0,248	1,008	117,9	118,4
-------------	-------	------	-------	-------	-------	-------	-------

Es läßt sich schwer beurtheilen, welchen Einfluß hier der elektrische Widerstand auf die Stromtheilung ausübt, der in N inducirte Strom verkleinert die aequivalente Länge von M , der Widerstand vergrößert sie wieder, doch, wie die Werthe von S lehren, wahrscheinlich sehr wenig. Schließt man N durch Kupferdraht allein, so äußert die Länge des Schließungsbogens keinen Einfluß auf den Werth von l .

No. 14. Batt. 2 Fl. $D = 40$. $x_2 : M(N \times 2)$

Stamm	x_1	ϕ	ϕ_1	ϕ_2	S	l	λ
27 + Th. II	61,6	18,0	0,254	0,250	1,003	62,1	62,1
182,4 + Th. II	61,6	13,8	0,253	0,248	1,001	62,2	62,2

Zum Anhalt für später etwa mögliche Berechnungen gebe

ich noch λ , wenn längerer Kupferdraht die Sp. N schließt. Es wurde beobachtet

$M(N \times 2)$	$M(N \times 24,3)$	$M(N \times 35)$	$M(N \times 64)$
$\lambda = 62,1$	74,1	78,2	89,2

Nach Formel (3) Sitzungsber. der Wien Akad. Bd. 48, S. 17 berechnet man hieraus den Nebenstrom N , den Sp. M auf Sp. N erregt, =

0,798	0,799	0,803	0,803	Mittel 0,801.
-------	-------	-------	-------	---------------

Als Sp. N durch Th. V + 4' K geschlossen und Sp. M in den Stamm der Batterie (2 Fl. $D = 40$) von 28 + Th. II eingeschaltet war (bezeichnet mit —) und dieser nach und nach verlängert wurde, fand ich

Stamm —	+ 155,4	+ 155,4	+ Pl. B	+ Pl. C
$n = 0,767$	0,771	0,776	0,767	
daraus $N = 0,795$	0,798	0,803	0,795	Mittel 0,798.

Aus den mitgetheilten Versuchen folgt mit voller Evidenz, daß bei der Entladung einer Batterie über zwei Zweige die Ablenkung der Magnetnadel vom *galvanischen* Widerstand, die entwickelte Wärme dagegen von der Länge und dem *elektrischen* Widerstand der Zweige abhängt. Jede Theorie also, welche nach ihren Principien aus den von ihr aufgestellten Formeln für i_1 und i_2 die Ablenkung des Galvanometerspiegels durch

$$\int_0^{\infty} i_1 dt \text{ und } \int_0^{\infty} i_2 dt$$

und die Wärmeentwicklung durch

$$\int_0^{\infty} i_1^2 dt \text{ und } \int_0^{\infty} i_2^2 dt$$

ableitet, stimmt mit den durch die Versuche gegebenen That-sachen nicht überein, da sie keinen Unterschied zwischen galvanischem und elektrischem Widerstand zuläßt. Sie kennt daher auch keinen Unterschied in der Entwicklung der Wärme, wenn D oder die Ladung der Batterie wie in No. 8 und 9 geändert wird.

Nach den vorstehenden Versuchen tritt bei großem Wi-

derstand in einem Zweige ein Strom auf, der durch den Ring der Zweige geht; es fragt sich, ob er durch die Magnetisirung des Galvanometerspiegels angedeutet wird. Dieselbe erfolgt bekanntlich so, als wenn abwärts von dem Widerstande ein den Spiegel magnetisirender Strom durch den Ring der Zweige ginge; die veränderte Einstellung des Spiegels tritt daher nur beim Wechsel von $-i_1 + i_2$ und $+i_1 - i_2$ hervor, während beim Wechsel von $+i_1 + i_2$ und $-i_1 - i_2$ der Spiegel seine Einstellung festhält, denn der Strom, welcher den Spiegel ablenkt, magnetisirt ihn nicht. Als Beleg diene folgender Versuch. Die Zweige $z_1: 50'K + R_1$ (aeq. $73,6 + R_1$) und $z_2: 31'K + \text{Pl. } C + R_2$ waren in den bekannten Schließungsbogen der Batterie ($2 \text{ Fl } D = 40$) eingesetzt, also $w_1 = 6,15$ $w_2 = 476,9$.

$+i_1 + i_2$	Galv.	$+12$	$+11\frac{1}{2}$	Stand des Spiegels	475
$-i_1 - i_2$	"	-12	-12	" " "	475
$+i_1 - i_2$	"	$+11$	$+11\frac{1}{2}$	" " "	480 (nach -)
$-i_1 + i_2$	"	$-11\frac{1}{2}$	$-11\frac{1}{2}$	" " "	471 (nach +)

hieraus $i_1 = 11,75$ $i_2 = 0,15$. Die Differenz der Einstellungen betrug 9 Scalentheile. Als in die Zweige noch $M + 1'K$ und $N + 1'K$ eingeschaltet waren, ward die Differenz $= 5\frac{1}{2}$, und als bei den unverlängerten Zweigen im Stamm 342,6 Fufs zugefügt waren, sank sie auf $3\frac{1}{2}$. Diefs stimmt mit den Werthen von S nicht überein, weshalb auf die aufgeworfene Frage keine entscheidende Antwort ertheilt werden kann. Blieben diese Zweige und der anfängliche Stamm, so fand ich folgende Differenzen der Einstellung:

Batt. 2 Fl. D	$= 24$	32	40	48	56
Diff.	$= 6$	8	$8\frac{1}{2}$	9	10
Batt. 1 Fl. Diff.	$= -$	$-$	6	7	$8\frac{1}{2}$

Die Magnetisirung des Spiegels ist zu D und zur Zahl der Flaschen nicht proportional.

Noch war es mir wichtig zu erfahren, welche Länge Pl. C und II E im einfachen Schließungsbogen der Batterie repräsentiren, denn unbedenklich darf man von einer solchen Länge reden, da eine kürzere Länge eine kürzere, eine grö-

fsere eine größere Oscillationsdauer bedingt; man kann also leicht von der Länge, wenn man ihr auch keine besondere Bedeutung beilegen will, auf die Aenderung der Oscillationsdauer übergehen. Nach den mir gebotenen Mitteln konnten nur zwei Versuchsarten in Anwendung kommen. Bildet man den Schließungsbogen einer Batterie aus Kupferdraht und verbindet je zwei Stellen desselben durch den Funkenmesser, so haben bei constanter Ladung die durch den Funkenmesser abgegränzten Theile, welche während der Entladung der Batterie gleich lange Funken geben, gleiche aequivalente Länge. Oder läßt man den Schließungsbogen von der Batterie aus bis zur ersten Kugel des Funkenmessers und von der zweiten bis zur äußern Belegung unverändert, schaltet von der ersten bis zur zweiten Kugel eine Spirale etwa mit Hülfe von $4'K$ ein, stellt die Kugeln so weit auseinander, daß während der Entladung der Batterie noch ein Funke überschlägt, und ersetzt nun die Spirale durch einen nach und nach immer längern gestreckten Kupferdraht, bis man wieder Funken erhält, so ist diese Länge der aequivalenten Länge der Spirale gleich. Es gingen nach Fig. 10, Taf. III von der Batterie B (2 Flaschen) $3'K$ bis zum Auslader A , $14'K$ bis m zur ersten Kugel des Funkenmessers und von n der zweiten Kugel $3'K$ bis E der Außenseite der Batterie; ferner gingen seitwärts von m und n je $2'K$ bis a und b , und dazwischen befand sich Pl. C . Nachdem die Funkenlänge bestimmt war, mußten $15'K$ zwischen a und b eingeschaltet werden, bis wiederum Funken über F erschienen. Als ebenso zwischen a und b erst Spir. II dann $II E$ war, gahen beide gleich lange Funken. Könnte man hiernach C aeq. $= 15'K$ setzen ¹⁾, so würde $II = II E$ seyn; da das letztere unmöglich ist, so folgt nur, daß grofser Widerstand die Vertheilung der freien Elektricität auf

- 1) Grade diese Wahrnehmung hatte mich bestimmt, die aus der Theilung abgeleitete Länge eines schlecht leitenden Drahtes auch als gültig für den einfachen Schließungsbogen anzusehen und demnach die Länge als aequivalent zu bezeichnen.

dem Schließungsbogen ändert, wobei der Widerstand von C und der von HE auf verschiedene Weise wirken.

Das zweite Mittel bot die Nebenbatterie dar. 2 Flaschen (Hauptbatterie) waren mit einem Schließungsbogen von $21'K$ versehen und davon $8'$ über Glasstäbe U-förmig ausgespannt; diesen parallel waren in 1 Zoll Entfernung andere $8'$ ausgespannt, und von dem einen Ende führten $3'K$ in das Innere der Nebenbatterie von ebenfalls 2 Flaschen, von dem andern $4'K$. + Therm. V zur Außenseite derselben; also betrug der Nebendraht $16'$ (Th. V des Folgenden wegen $= 1'$ gesetzt). Dieser Nebendraht wurde nach und nach durch Kupferdraht verlängert, bis bei Entladung der Hauptbatterie ($D = 40$) die Wärme ϑ in Th. V ihr Maximum erreichte. Da die Capacität der Hauptbatterie zur Capacität der Nebenbatterie sich $= 1,966 : 1,872 = 1,05 : 1$ verhielt, so mußte nach den frühern Versuchen bei $\vartheta = \text{Maximum}$ die Länge des Hauptdrahts zu der des Nebendrahts $= 1 : 1,05$ seyn, vorbehaltlich einer kleinen Correction am Hauptdraht. Setzt man also im Hauptdraht Drähte zu, so kann man aus der Länge des Nebendrahts die aequivalente Länge l des Zusatzes berechnen.

Um dies deutlicher zu machen und die Beobachtungsweise zu erläutern, will ich zwei Beispiele geben. Der Hauptdraht blieb unverändert und der Nebendraht wurde von $16'$ ab (mit — bezeichnet) nach und nach verlängert.

Verl. d. Nbr.	—	2'	4	6	8	10	12	14	18
ϑ	$= 23,2$	31,2	37,9	42,0	42,0	38,0	30,9	24,2	14,4
Max. 7'. Nbr.	$= 23'$								

Hauptdraht um Sp. II verlängert;

Verl. d. Nbr.	33'	35	37	39	41	43	45	49
ϑ	$= 13,7$	16,1	20,4	23,1	24,2	23,2	20,0	13,9

Max. $41'$, davon $7'$ ab Sp. II $= 34'$; red. mit $\frac{100}{105} l = 32,4$.

Spir. II ist nach der Stromtheilung aeq. $= 32,0$.

Leider verringert ein großer Widerstand im Hauptdraht, ebenso ein längerer Zusatz die Werthe von ϑ bedeutend und läßt sie ums Maximum so langsam sich ändern, daß der Ort desselben nicht ganz scharf bestimmt werden kann;

mit II E blieb $\vartheta = 0$, weshalb ich in II gefirniste Eisenstäbe von $1\frac{1}{4}$ Linie Durchm. und 14" Länge einschob. Zur Vergleichung mit der gefundenen Länge l bestimmte ich diese Länge des Zusatzes ebenfalls aus der Stromtheilung, wobei die Wärme in beiden Zweigen nahe gleich gemacht wurde, und zwar mit dem kürzesten Stamm, 8' K hinten nach Fig. 7, Taf. III.

Die Versuche enthält die folgende Tabelle, in der die erste Columnne den Zusatz zum Hauptdraht angiebt, die zweite die Wärme ϑ im Maximum, die dritte unter l die reducirte beobachtete Länge des Zusatzes, die vierte den aus der Stromtheilung erhaltenen Werth von l und die fünfte den annähernd bestimmten Widerstand des Zusatzes.

Zusatz	ϑ	l	l n. Stromth.	Widerstand
II	24,2	32,4	32,0	—
Plat. B ¹⁾	7,1	1,9	—	133
„ C	1,2	— 4,2 ³⁾	22,6	472
II 1 Eisenst.	17,1	32,8	32,3	24
II 2 „	13,7	32,8	32,7	36
II 3 „	9,7	33,3	33,4	46
II 9 „	3,7	31,4	38,9	118
II 18 „	1,3	27,6—28,5	43,8	213
II E theilw. ²⁾	2,2	40—41	45,4	141
II (1 \times 2)	27,0	17,4	16,2 ber. ⁴⁾	—
II E (1 \times 2)	11,0	26,6	25,8 ⁴⁾	49
II (1 \times 35)	26,0	22,8	21,7 ber.	—
II E (1 \times 35)	2,6	44,9—45,9	45,2	111

- 1) Wie angegeben 32" lang von 0"',061 Durchm.
- 2) Um mit dem Eisendrahtbündel einen Versuch zu machen, wurde es nur so weit in II gesteckt, bis l nach Stromth. etwa 45' wurde.
- 3) Pl. C erhält einen negativen Werth, d. h. mit anderen Worten, es verkürzt die Oscillationsdauer, falls man von diesem Versuch aus so schließen darf. Auch bei II 9 und 18 Eisenst., II E theilw. und Pl. B ist l kleiner als nach der Stromtheilung. Wären bei Feddersen die Differenzen nicht noch innerhalb der gestatteten Fehlergrößen, so würden seine Beobachtungen mit einer Batterie von 16 Flascheu (Ann. Bd. 116, S. 168) bei einem aufgerollten Schließungsbogen, wo er $t = 0''',0000466$, und nach Einschaltung einer Säule verdünnter Schwefelsäure, wo er $t = 0''',0000462$ fand, die Verkürzung der Oscillationsdauer bestätigen; es wäre nach der Formel für die Rollen L erst $= 1620$,

Besonders zu beachten ist die letzte Reihe, wo trotz des nicht unbedeutenden Widerstandes beide Werthe von l übereinstimmen.

Obschon nach dem Obigen die von Feddersen aufgestellten Formeln für i_1 und i_2 die Thatsachen nicht ausdrücken, so schien es mir doch der Mühe werth zu seyn, nach ihnen die Werthe von

$$\frac{\int_0^\infty i_1^2 dt}{\frac{2 Q^2}{W\beta}} \quad \text{und} \quad \frac{\int_0^\infty i_2^2 dt}{\frac{2 Q^2}{W\beta}}$$

in dem Fall zu berechnen, wo abgesehen von den Kupferdrähten der galvanische Widerstand mit dem elektrischen übereinstimmt, also für Pl. C in z_2 , und sie mit den beobachteten Werthen von \mathfrak{I}_1 und \mathfrak{I}_2 zu vergleichen. Die Theilströme i_1 und i_2 bestehen, wie schon Feddersen bemerkt hat, aus 3 Wellen, von denen die eine umgekehrt den elektrodynamischen Constanten, die andere umgekehrt den Widerständen der Zweige proportional ist, und die dritte durch den geschlossenen Ring der Zweige geht. Man sieht dieß fast noch bequemer, wenn man die Ablenkung eines Zweiges durch den Stammstrom als Angabe des Dynamometers berechnet, welches Instrument übrigens wie das Thermometer durch den elektrischen Widerstand bestimmt wird. Man erhält:

dann 1591^m. Sonderbar ist es jedenfalls, daß t im letzten Fall kleiner, wenigstens nicht größer als bei fehlendem Widerstand ist, da die Theorie

$$t = \frac{1}{2} \pi \sqrt{A\beta} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{W\beta}{16A}}}$$

ansetzt, also bei großem Widerstand im Schließungsbogen einen größern Werth von t verlangt.

- 4) Die Berechnung ist nicht ganz zuverlässig, da die Nebenströme nicht genau genug bestimmt sind. Eine frühere Beobachtung gab 17,5 (Sitzungsber. d. Wien. Akad. Bd. 48, S. 19).
- 5) Früher beobachtet 26,0; l. c. S. 4.

$$\int_0^{\cdot} i i_1 dt = \frac{2 Q^2}{W \beta \left\{ \left(\frac{w_1 + w_2}{a_1 + a_2} \right)^2 - \frac{w_1 + w_2}{a_1 + a_2} \cdot \frac{W}{A} + \frac{4}{A \beta} \right\}} \\ \times \left[\frac{a_2}{a_1 + a_2} \left(\frac{4}{A \beta} - \frac{w_1 + w_2}{a_1 + a_2} \cdot \frac{W}{2A} \right) + \frac{w_2}{a_1 + a_2} \left(\frac{w_1 + w_2}{a_1 + a_2} - \frac{W}{2A} \right)^1 \right. \\ \left. + \frac{a_2 w_1 - a_1 w_2}{(a_1 + a_2)^2} \cdot \frac{W}{2A} \cdot \frac{\left(\frac{w_1 + w_2}{a_1 + a_2} \right)^2 + \frac{w_1 + w_2}{a_1 + a_2} \cdot \frac{W}{A} - \frac{12}{A \beta}}{\left(\frac{w_1 + w_2}{a_1 + a_2} \right)^2 + \frac{w_1 + w_2}{a_1 + a_2} \cdot \frac{W}{A} + \frac{4}{A \beta}} \right].$$

Das erste Glied giebt in z_1 eine Ablenkung proportional zu a_2 , das zweite zu w_2 , das dritte die Ablenkung, welche aus dem durch den Ring der Zweige gehenden Strom entsteht, da es in z_2 das entgegengesetzte Zeichen annimmt. Bleiben a_1, a_2, w_1, w_2 unverändert, so wächst die Ablenkung mit größerm A und mit größerm β , weil der Nenner kleiner wird, während der Factor des ersten Gliedes auch kleiner wird, der Factor des zweiten Gliedes aber sich weniger ändert, selbst größer ausfällt; es tritt also das zweite Glied mehr hervor oder w_2 macht sich mehr geltend. Die Aenderung, die ein größeres W bewirkt, ist im Allgemeinen nicht festzusetzen. Da die Wärmeentwicklung in den Zweigen einen ähnlichen Gang einhält, so können die Formeln für i_1 und i_2 die Verhältnisse bei Pl. C wohl ausdrücken; die genauere Berechnung muß angeben, wie weit Uebereinstimmung zwischen Theorie und Versuch stattfindet.

Für diese Berechnung hätte ich freilich einige nähere Erläuterungen gewünscht, um sie ganz der Theorie entsprechend durchzuführen. Zuerst bezeichnet W den Widerstand (wie ausdrücklich bemerkt ist den galvanischen) des ganzen Schließungsbogens; dazu gehört auch der Widerstand der Zweige; dieser ist S. 239 nach dem Princip, daß die gesamte bei constanter Batterie und constanter Ladung entwickelte Wärme constant bleibt, für den einfachsten Fall,

1) Die beiden ersten Glieder lassen sich auch schreiben

$$\frac{a_2}{a_1 + a_2} \left\{ \frac{4}{A \beta} - \left(\frac{w_2}{a_2} + \frac{w_1 + w_2}{a_1 + a_2} \cdot \frac{W}{2A} \right) + \frac{w_1 + w_2}{a_1 + a_2} \cdot \frac{w_2}{a_2} \right\}$$

wo $\mathcal{J}_1 = \left(\frac{a_2}{a_1 + a_2}\right)^2$ und $\mathcal{J}_2 = \left(\frac{a_1}{a_1 + a_2}\right)^2$ ist, $= \frac{a_1^2 w_1 + a_2^2 w_2}{(a_1 + a_2)^2}$, angegeben; allein wenn die Stromtheilung vornehmlich durch w_2 bedingt wird, so muß man wieder auf die allgemeine Formel $\mathcal{J}_1 w_1 + \mathcal{J}_2 w_2$ zurückgehen. Die Werthe von \mathcal{J}_1 und \mathcal{J}_2 erhält man aber erst aus den Formeln für $\int_0^{\infty} i_1^2 dt$ und $\int_0^{\infty} i_2^2 dt$ und man hätte deshalb mit mehr und mehr genäherten Werthen zu operiren. Wer nur ein Beispiel berechnet hat, wird es mir nicht verargen, wenn ich diesen zu weiten Gang gescheut und zur Berechnung der in No. 4, 5, 6 enthaltenen Versuche unter Annahme gleicher Wärme in z_1 und z_2 den Widerstand der Zweige $= \left(\frac{S}{2}\right)^2 (w_1 + w_2)$ gesetzt habe ¹⁾, wobei ich S aus den Beobachtungen entnahm.

Ferner bezeichnet A , weil die durch α bestimmte Oscillationsdauer davon abhängt, die elektrodynamische Constante des *ganzen* Schließungsbogens. ²⁾ Für den Stamm, der vorwiegend aus Kupferdraht besteht, läßt sie sich wenigstens annähernd bestimmen, allein wie sie für die Zweige zu berechnen ist, darüber fehlt jede Andeutung. Beständen die Zweige außer Th. V nur aus Kupferdraht, so würde ich einfach die aeq. Länge derselben aus $\frac{l_1 l_2}{l_1 + l_2}$ berechnet und diese zur Länge des Stamms addirt haben; allein hier, wo Pl. C einen besondern Strom durch den Ring der Zweige veranlaßt, wo die beobachtete Länge l in ihrer Geltung nicht fest steht, trug ich Bedenken, diese Formel ohne Weiteres anzuwenden. Ich stellte daher Versuche an, um über die Länge der Zweige einige Auskunft zu erhalten, denn irgend eine Länge, welche Bedeutung man ihr auch sonst beilegen mag, mußte ich für die Zweige suchen, weil eine

1) Der Widerstand Th. V ist $= 42,8$, von Pl. C $= 472,5$, von $100' K = 9,3$.

2) Zum nähern Belege mag man die Beobachtungen mit den Rollen in Abth. IV und V betrachten,

Berechnung der elektrodynamischen Constante aus $a_1 a_2 w_1 w_2$, nicht angegeben ist, und ich ihre Ableitung nach der Theorie nicht auszuführen vermochte.

Bei diesen Versuchen wurde eine Verzweigung in z_2 eingeschaltet und in z_1 ¹⁾ so viel Kupferdraht, daß die Wärme in beiden Zweigen nahe gleich wurde; hieraus wurde die Länge der Verzweigung wie gewöhnlich abgeleitet. Zur Vergleichung wurde die Länge derselben Verzweigung nach der Formel $\frac{l_1 l_2}{l_1 + l_2}$ berechnet, worin l_1 und l_2 die aeq. Längen ihrer Zweige bedeuten. Der eine Zweig bestand aus Kupferdraht, daher seine aeq. Länge bekannt ist, die Länge des andern, sofern sie aus Pl. C oder II E bestand, wurde zuvor in demselben Stamm aus einer Stromtheilung bei gleicher Wärme in den Zweigen entnommen. Die Verzweigung ist durch $\left(\frac{l_1}{l_2}\right)$ angedeutet; zuerst bestanden beide l_1 und l_2 aus Kupferdraht.

Batt. 2 Fl. $D=40$.

Stamm	z_1	z_2	ϕ	ϕ_1	ϕ	S	l	$l_{\text{ber.}}$
27 + Th. II	77,6	{ 167,7 }	18,6	0,255	0,243	0,998	79,7	81,7
194,7 + "	"	{ 159,4 }	15,4	0,256	0,242	1,003	79,3	
27 + "	46,6	{ 167,7 }	19,4	0,246	0,254	1,000	45,6	46,1
194,7 + "	"	{ 63,6 }	15,7	0,249	0,256	1,004	45,9	
27 + "	31,0	{ 167,7 }	19,9	0,231	0,262	0,995	28,5	29,0
194,7 + "	"	{ 36,0 }	16,0	0,235	0,268	1,002	28,4	

Die Berechnung stimmt mit der Beobachtung genügend überein.

Für die Verzweigung mit Pl. C war, wie eben bemerkt worden ist, mit Stamm 27 + Th. der der Kürze wegen in den folgenden Tabellen als (1) notirt werden soll, $l=28,3$ und $\lambda=27,0$ ¹⁾, und mit Stamm 194,7 + Th. II (2) $l=61,9$ und $\lambda=60,2$ gefunden worden.

1) z_1 und z_2 enthielten wie früher den constanten Theil 8' K. + Th. V.

2) λ , wenn Th. II im Stamm fehlt.

Batt. 2 Fl. $D=40$.

Stamm	z_1	z_2	ϑ	ϑ_1	ϑ_2	S	l	l ber.	λ	λ ber.
(1)	24,3	$\{ C \}$	7,5	0,336	0,317	1,143	25,3	25,5	24,3	24,5
(2)	54,6	159,4	7,2	0,333	0,324	1,146	55,4	50,0	54,6	48,8
(1)	20,3	$\{ C \}$	9,0	0,316	0,285	1,095	21,9	19,6	21,0	19,2
(2)	43,0	63,6	9,5	0,285	0,285	1,068	43,0	31,4	42,2	30,9
(1)	20,3	$\{ C \}$	10,6	0,258	0,295	1,051	18,2	15,8	17,8	15,4
(2)	31,0	36,0	11,9	0,254	0,279	1,033	29,1	22,8	29,1	22,5
(2)	8,0	$\{ C \}$ 8	15,9	0,233	0,269	1,002	6,8	7,1	6,8	7,1

Die Abweichungen der Berechnung zumal bei Stamm (2) sind nicht unbedeutend, obschon S keinen zu grossen Werth hat. Ich machte daher noch eine Beobachtung mit längerem Stamm.

Batt. 2 Fl. $D=40$. Stamm: 537 + Th. II.

z_1	z_2	ϑ	ϑ_1	ϑ_2	S	l	l ber.
97,9	C	4,9	0,421	0,421	1,298	97,9	—
58,6	$\{ C \}$	8,5	0,310	0,252	1,059	66,1	48,1
70,3	94,6	8,1	0,269	0,301	1,067	66,3	

Dafs S d. h. der durch den Ring der Zweige gehende Strom hier nicht stört, zeigt die folgende Reihe, wo bei Aenderung von z_1 die Länge l ziemlich constant bleibt.

Batt. 2 Fl. $D=40$. Stamm: (2). $z_2 = \{ C \}$
 $\{ 63,6 \}$

z_1	ϑ	ϑ_1	ϑ_2	S	l	λ
166,0	6,4	0,061	0,654	1,056	44,0	44,3
130,3	6,7	0,083	0,598	1,061	42,5	42,8
70,3	8,1	0,177	0,420	1,070	42,5	42,2
46,6	9,2	0,260	0,309	1,065	41,8	41,7
31,0	10,4	0,346	0,211	1,047	42,5	41,7
20,3	11,3	0,435	0,154	1,053	40,9	40,3
12,0	12,6	0,516	0,093	1,024	41,8	40,2
8,0	13,0	0,557	0,078	1,016	39,7	39,4

Auch mit ΠE machte ich eine Reihe durch, und nahm nach dem Fröhner zur Berechnung bei Stamm (1) $l = 154,1$, $\lambda = 152,9$, bei Stamm (2) $l = 225,9$, $\lambda = 220,5$.

Batt. 2 Fl. $D = 40$.

Stamm.	z_1	z_2	ϕ	ϕ_1	ϕ_2	S	l	l ber.	λ	λ ber.
(1)	85	$\left\{ \begin{array}{l} \Pi E + 4 \\ 167,7 \end{array} \right\}$	8,7	0,274	0,256	1,028	88,9	81,2	86,9	81,0
(2)	85		10,8	0,315	0,203	1,012	109,0		107,4	
(2)	160		9,0	0,175	0,346	1,007	110,6	97,0	109,5	96,0
(1)	39	$\left\{ \begin{array}{l} \Pi E + 4 \\ 45,6 \end{array} \right\}$	15,2	0,254	0,251	1,007	39,0	36,0	39,2	35,9
(2)	39		14,1	0,270	0,244	1,017	41,8	39,8	41,3	38,6
(2)	160		12,2	0,056	0,579	0,997	42,1		42,6	

Die hier vorkommenden Differenzen könnte man vielleicht aus dem vermehrten Widerstand in ΠE des schwächeren Stroms wegen erklären, zumal S nicht viel von l abweicht.

Wenn man nach diesen Versuchen mit Pl. C für die Zweige eine etwas größere Länge ansetzen müßte, als sie die Formel $\frac{l_1 l_2}{l_1 + l_2}$ giebt, so rathen davon wieder die Versuche ab, welche mit der Nebenbatterie angestellt wurden. Die Verhältnisse waren wie früher.

Zusatz im Hauptdraht	ϕ	l	l n. Stromth.	Widerstand
$\left\{ \begin{array}{l} C \\ 24,3 \end{array} \right\}$	3,2	10,5	13,6	170
$\left\{ \begin{array}{l} C \\ 36,0 \end{array} \right\}$	2,2	5,7	15,5	237
$\left\{ \begin{array}{l} \Pi \\ 35 \end{array} \right\}$	30,6	16,9	16,7 ber.	—
$\left\{ \begin{array}{l} \Pi E \\ 35 \end{array} \right\}$	7,5	30,7	30,0	69
$\left\{ \begin{array}{l} \Pi E \\ 64 \end{array} \right\}$	2,2	47,1	47,5	150

Der Werth von l nach Stromtheilung ist wieder mit dem kurzen Stamm, hinten $S'K$, beobachtet worden.

Bei ΠE stimmen beide Werthe von l mit einander über-

ein; bei Pl. C hat die Verzweigung im einfachen Stamm einen kleinern Werth, zumal in der zweiten Reihe, wo der Widerstand beträchtlich ist. — Da die Verhältnisse in No. 4 bis 6 ungefähr mit denen in der ersten Reihe übereinkommen und 13,6 besonders bei längerem Stamm größer ist, als die Berechnung aus $\frac{l_1 l_2}{l_1 + l_2}$, 10,5 aber wieder kleiner, so schien es mir am sichersten zu seyn, wenn ich zur Berechnung von A die Zweige, die nahe dieselbe Wärme haben, gleich einem Kupferdraht von der halben Länge von z_1 ansetzte. Diese Annahme ist jedenfalls für das Resultat nur günstig, indem sie den Werth von ϑ_1 gegen ϑ_2 wahrscheinlich etwas mehr hebt, als die Theorie es eigentlich fordert.

Eine dritte Schwierigkeit entsteht aus der Umwandlung der aequivalenten Länge in die elektrodynamische Constante, da ich weniger gestreckten Draht als Spiralen angewandt habe. Zur Beseitigung derselben bemerke ich, daß die von mir gebrauchten Spiralen aequivalente Längen von etwa 20 bis 160 Fufs haben, daß aber die längern durch Addition der kürzeren bestimmt sind, und diese wieder durch gestreckten Draht; ich habe daher 30' K. als Grundmaafs angenommen, bis wie weit die aequivalenten Längen der Spiralen mit gestrecktem Draht übereinkommen, und somit alle Längen als Zusammensetzungen von Drähten zu 30' betracht-

tet. Da bei gestrecktem Draht $a = \frac{16 l^m \log \frac{2l}{d}}{c^2}$ oder in par.

Fufs übertragen $= \frac{l' \log. \text{vulg.} \frac{2l}{d}}{1,6104 \cdot 10^{15}}$ ist, so habe ich $\log. \text{vulg.} \frac{2l}{d}$
 $= \log. \text{vulg.} \frac{60 \times 144}{0,525}$ gesetzt, folglich,

$$a = 2,618 \cdot 10^{-10} \cdot l',$$

wo l' die aequivalente Länge des Drahts in Fufs bezeichnet.

Therm. V in z_1 und z_2 wurde als 2' K addirt, dagegen Pl. C in z_2 als besonderer Draht berechnet, dieß gab für ihn

$$\alpha = \frac{5 \log. \text{vulg. } \frac{10 \times 144}{0,0437}}{1,6104 \cdot 10^{19}} = 5 \cdot 2,8055 \cdot 10^{-19} = 5,4 \cdot 2,618 \cdot 10^{-19},$$

wodurch z_2 aequivalent $= 15,4$ wurde.

Nach den Daten von Kirchhoff ist ferner von x Zoll Neusilberdraht (1 Zoll die angenommene Widerstandseinheit)

$$w = x \cdot 3,598 \cdot 10^{-14}$$

und

$$\beta = 7,444 \cdot 10^3,$$

wenn β eine Flasche oder eigentlich ein Flaschenpaar von 360 □ Zoll Belegung und $2\frac{1}{2}''$ Glasdicke bezeichnet; $\mu = 2$.

Man erhält hiernach zu den in No. 4, 5, 6 enthaltenen Beobachtungen folgende Tabelle, in welcher l_1 und l_2 die aequivalente Länge von z_1 und z_2 , w_1 und w_2 den galvanischen Widerstand der Zweige, L die aequivalente-Gesamtlänge und W den Gesamtwiderstand des Schließungsboogens bedeuten.

$$l_2 = 15,4. \quad w_2 = 516,2.$$

Batt.	l_1	w_1	L	W	ϑ_1 ber.	ϑ_2 ber.	ϑ_1 beob.	ϑ_2 beob.
1 Fl.	30,3	45,4	41	225,6	0,169	0,407	0,299	0,341
2 »	41,0	46,3	46,5	249,7	0,163	0,468	0,355	0,378
4 »	56,6	47,9	54,3	265,1	0,166	0,517	0,400	0,383
1 »	49,0	47,2	206	258,0	0,185	0,489	0,383	0,361
2 »	69,3	49,1	216	276,6	0,173	0,555	0,402	0,381
4 »	107,9	51,7	235	281,0	0,168	0,623	0,402	0,430
2 »	69,3	49,1	216	409,2	0,181	0,547	0,434	0,380
4 »	107,9	51,7	235	413,6	0,178	0,610	0,423	0,418

Die Berechnung stimmt mit der Beobachtung zu wenig überein; selbst wenn man $\mu = 4$ annimmt oder β doppelt setzt, bleibt ϑ_1 gegen ϑ_2 zu klein, wie ich mich in einer Reihe überzeugt habe.

Ich habe noch ein einfacheres Beispiel berechnet, wo außer Th. V in jedem Zweige in z_1 16' Neusilberdraht, in z_2 17'7 K. waren, wo also $a_1 = a_2$ ist. Die aequivalente Länge der Zweige zu 10' K. angenommen, machte ich die

Gesamtlänge des Schließungsbogens = 24' und = 96' K;
und berechnete diesmal $A a_1 a_2$ nach gestrecktem Draht. —
Da nur ϑ' und ϑ'' , nicht ϑ beobachtet werden konnten, so
enthält die Tabelle nur die Werthe von $\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2}$.

$L = 24$	Batt. 1 Fl.	$\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2}$ ber. 1,05	$\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2}$ beob. 1,25
	2 "	—	1,34
	4 "	1,19	1,63
$L = 96$	1 "	1,15	1,56
	2 "	—	1,98
	4 "	1,61	2,81.

Auch hier ist ϑ_1 gegen ϑ_2 zu klein.

V. Versuche über Siedverzüge; von Dr. G. Krebs in Wiesbaden.

Im 124. Bande dieser Annalen S. 295 u. ff. macht Dufour eine Reihe von Versuchen über Siedverzüge bekannt, welche zugleich geeignet sind als Erklärung für manche Dampfkesselexplosionen zu dienen. Zu dem von Dufour Gesagten möchte ich nun noch Einiges hinzufügen und namentlich ein Paar »Vorlesungsversuche« näher beschreiben.

Um Versuche über Siedverzüge anzustellen, nimmt man eine tubulirte Retorte, deren Tubulus so weit ist, daß ein kleiner Gummistopfen mit zwei Löchern tief hineingeht. In das eine Loch des Stopfens steckt man ein Thermometer, auf dessen Röhre, wenn es sich nur um Vorlesungsversuche handelt, bloß die Grade 70, 80, 90 und 100 angegeben zu seyn brauchen; der 70. Grad muß oberhalb des Stopfens sichtbar seyn. In das zweite Loch des Stopfens steckt man eine kurze Glasröhre, in welche zwei Platindrähte mit angelötheten Platinplättchen, von einander isolirt, eingekittet sind. Die Retorte wird theilweise mit Wasser, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, gefüllt.

Für einen bloßen Vorlesungsversuch, sagt Dufour, reiche es hin, die Retorte durch einen Kautschuckschlauch direct mit der Luftpumpe zu verbinden; allein diese Anordnung ist nicht rathsam, weil, wenn das angesäuerte Wasser plötzlich zu kochen beginnt, was oft mit solcher Heftigkeit geschieht, daß das Wasser in den Schlauch hineinschießt, die Luftpumpe schweren Schaden leidet.

Für feinere Versuche empfiehlt Dufour, die Retorte durch eine Röhre mit einem Blechgefäß zu verbinden, welches durch eine zweite Röhre mit der Luftpumpe und durch eine dritte mit einem Manometer in Verbindung gebracht wird. Dieser Apparat ist aber etwas umständlich, abgesehen davon, daß das Blechgefäß durch die sauren Dämpfe bald zerstört wird; auch fehlt noch eine Vorrichtung zum Schutz der Luftpumpe gegen die sauren Dämpfe. Ich möchte deshalb, namentlich für Vorlesungsversuche, einen anderen Apparat, den ich »Communicationsgefäß« nennen will, vorschlagen: Ein cylindrisches Glas (Fig. 11, Taf. III), etwa ein solches, wie man es für galvanische Elemente gebraucht, wird mit einem starken, luftdicht aufge kitteten Messingdeckel, das drei Röhren trägt, verschlossen. In die mittlere Röhre ist ein Barometer (mit einfacher Theilung in Zolle) eingekittet; die zweite Röhre ist mit einem Hahn versehen und hat etwa die Weite von 2 Ctm. (so weit, wie der Hals der zu diesen Versuchen benutzten Retorten); die dritte Röhre ist 9 Ctm. lang und so weit, wie die Röhre der Luftpumpe, da sie durch einen Kautschuckschlauch mit der Luftpumpe verbunden werden soll; außerdem hat diese Röhre, wie aus Fig. 12, Taf. III ersichtlich, unten einen durchlöcherten Boden und kann oben durch ein aufgeschlitztes Cylinderchen mit etwas übergreifendem, durchlöcherter Deckel verschlossen werden. Vor Anstellung der Versuche nimmt man den Deckel ab und füllt die Röhre mit Bimsteinstückchen, auf die man so lange Kalilauge gießt, bis die Flüssigkeit in das Gefäß läuft und den Boden einige Millimeter hoch bedeckt. Ausser der Röhre mit dem Hahn ist es gut noch eine andere ohne Hahn zu haben, die man statt ihrer aufschrauben

kann; denn nur ein einziger Versuch verlangt einen Hahn; die sauren Dämpfe und die oft überschießende Flüssigkeit aber würden den Hahn bald verderben. Auch ist es vorthellhaft, bei den Versuchen das Communicationsgefäß in kaltes Wasser zu stellen, um die Dämpfe zu condensiren.

Um nun einen größeren Siedverzug zu erhalten, kocht man das Wasser in der Retorte einige Minuten, nimmt dann einen Augenblick die Flamme weg, kocht wieder etc.; jedenfalls muß man das Kochen so lange fortsetzen, als man noch am Thermometer, den Platindrähten, oder der Gefäßwand Luftblasen bemerkt; oder, so lange noch von einzelnen Stellen der Wand aus Dampfblasen in größerer Menge sich entwickeln.

Nunmehr läßt man bis etwa 75° erkalten.

Um keine Zeit zu verlieren, benutzt man zum Kochen einen großen Gasbrenner mit viellöcherigem Aufsatz und bringt das Wasser dadurch zum Erkalten, daß man den Bauch der Retorte wiederholt in ein darunter gehaltenes Gefäß mit kaltem Wasser tauchen läßt. Nur darf man nicht vergessen, wenn man wieder erhitzen will, die Retorten vorher abzutrocknen.

Ist die Erkaltung bis 75° fortgeschritten, so verbindet man den Hals der Retorte durch einen dickwandigen Kautschuckschlauch mit dem Communicationsgefäß, das man schon vorher mit der Luftpumpe verbunden hatte.

Hierauf pumpt man langsam aus; ist man einmal unter 11 Zoll gekommen, bei welchem Druck Wasser von 75° kochen kann, so kann man schon etwas rascher pumpen; gerade bei 11 Zoll ist die meiste Gefahr vorhanden, daß das Wasser zu kochen beginnt. Man kann nachher oft so weit auspumpen, als es nur die Luftpumpe hergibt, ohne daß das Sieden eintritt.

Um beim Pumpen Erschütterungen möglichst zu vermeiden, ist es gut, wenn die Luftpumpe auf einem besonderen Tische steht.

Nach dem völligen Auspumpen ist ein Siedverzug von 30 bis 40° entstanden und man kann nun das Wasser zum

plötzlichen, heftigen Kochen auf eine der folgenden Arten bringen:

1. *Durch Einführung gasiger Körper*: man halte die Poldrähte eines Bunsen'schen Elements an die Platindrähte der Retorte (Dufour).

2. *Durch Erschüttern*: man erhitze das Wasser, welches nach dem heftigen Kochen im ersten Versuch tief unter 75° gefallen ist, bis etwas über 75° und lasse es wieder bis 75° erkalten; dann pumpe man, wie vorhin, aus und hebe den Hals der Retorte etwas, so, daß das Wasser an den Wänden derselben in die Höhe schwankt: das Kochen beginnt *sicher* und mit großer Gewalt. Auch hier scheint die Berührung des Wassers mit den Gasblasen in dem oberen Theil der Retorte, oder an der Retortenwand die Ursache des plötzlichen Aufkochens zu seyn. Ich habe auf sehr verschiedene Weise das Wasser durch Erschütterung zum Kochen zu bringen gesucht, z. B. auch durch Loslassen einer auf das Thermometer gewickelten Spiralfeder, ohne aber sichere Resultate erlangt zu haben. Dufour sagt, man könne »fast« sicher durch »Erschütterung« das plötzliche Kochen hervorrufen; — wenn man aber die Retorte so, wie angegeben, erschüttert, gelingt der Versuch unfehlbar.

3. *Durch momentanes Erhitzen*: man verfare wie im zweiten Versuch, um einen starken Siedverzug herzustellen und halte dann einen Augenblick eine Lampe unter: das Kochen beginnt sogleich mit größter Heftigkeit.

Der zweite und dritte Versuch geben ein deutliches Bild davon, wie in der Wirklichkeit manche Explosionen entstehen; wird ein Kessel, der mehrere Stunden in Ruhe gestanden hat, so erschüttert, daß das Wasser an den Wänden in die Höhe schwankt, so tritt, wenn ein Siedverzug stattgefunden, das heftigste Sieden ein, das leicht eine Explosion hervorrufen kann; oder — will der Heizer das Feuer frisch schüren, so ist, sobald die Flamme an den Kessel schlägt, ebenfalls die Möglichkeit einer Explosion vorhanden.

4. *Durch plötzliche Druckverminderung*: man erhitze

das Wasser bis auf 90° , pumpe etwa bis 18 Zoll aus (wobei schon ein Siedverzug stattfindet), schliesse den Hahn an der Röhre, welche die Retorte mit dem Communicationsgefäß verbindet und pumpe nun so weit als möglich aus; öffnet man jetzt den Hahn, so kommt *manchmal* durch die *plötzliche* Druckverminderung das Wasser ins Sieden. Der Versuch ist, selbst wenn das Wasser noch etwas mehr als 90° Hitze hatte, nicht sicher, vorausgesetzt, daß man beim Oeffnen des Hahns keine Erschütterung hervorbringt. Dieser (von Dufour angegebene) Versuch ist in sofern interessant, als er zeigt, daß selbst sehr starke plötzliche Druckverminderung nicht immer das Wasser ins Kochen bringt, auch wenn es schon einen Siedverzug erlitten hat.

Die drei letzten Versuche kann man auch mit reinem Wasser anstellen; zu dem vierten wird man, zur Schonung des Hahnes, nur reines Wasser verwenden und kann bei den drei ersten die Röhre mit dem Hahn durch eine andere ohne Hahn, wie schon erwähnt, ersetzen.

IV. *Ueber ein neues Pachytrop;* *von Anton Waszmuth,*

Assistenten für Physik an der Technik in Prag.

Man kommt häufig, besonders beim Unterrichte bei Erörterung des Ohm'schen Gesetzes in die Lage, mehrere Elemente auf verschiedene Weise untereinander verbinden zu müssen, wozu man, um dieses schneller ausführen zu können, eigene Instrumente, Pachytrope genannt, construirte. Ohne in eine Aufzählung des bis jetzt in dieser Richtung Gelieferten einzugehen, will ich nur kurz die jetzt am häufigsten gebrauchten Pachytrope besprechen, um daran die Beschreibung des von mir gegebenen anzufügen ¹⁾.

- 1) Die Pachytrope, welche sich aus Quecksilbernäpfen und Drahtbügeln herstellen lassen und welche man schon in verschiedenen Formen aus-

Eins der einfachsten von diesen Instrumenten ist das von Stöhrer in Dresden seiner Batterie beigegebene Pachytrop, das aus mehreren Kupferstreifen besteht, die durch Einklemmen an die Polenden die verschiedenen Combinationen geben. Schneller kann man diese bei der Einrichtung von Bothe erhalten (Pogg. Ann. Bd. CIX), wo Metallfedern auf Knöpfen schleifen, die mit den Poldrähten verbunden sind. Um eine sichere Verbindung herzustellen hat ferner Siemens ein Pachytrop construiert, bei dem, ähnlich wie bei den von ihm angefertigten Umschaltern, die sogenannte Stöpselschaltung in Anwendung kommt.

Man muß indess allen den bis jetzt genannten Apparaten den Vorwurf machen, daß sie zu viel Zeit zur Aenderung einer Combination in Anspruch nehmen, was wohl am schnellsten bei dem sogenannten Walzen-Pachytrop geschieht. Dasselbe besteht aus einer hohlen, hölzernen Walze, in deren Inneren verschiedene Metallbügel angebracht sind, deren Enden bis an die äußere Mantelfläche des Cylinders gehen, wo auf ihnen Metallfedern, die mit den Polen einer Batterie verbunden sind, schleifen. Man erhält so durch bloßes Drehen der Walze die verschiedenen Combinationen, hat aber leider bei einer derartigen Ausführung zu fürchten, daß die Verbindung irgendwo unterbrochen ist, da bei der geringsten Verschiebung der Federn die Berührung derselben mit den kleinen Querschnitten der Drähte unsicher wird. ¹⁾

geführt hat (ein solches Pachytrop beschreibt z. B. auch Carl in seinem Repertorium Bd. II, S. 27), habe ich übergangen, weil man die Anwendung von Quecksilbernäpfen überhaupt gern zu vermeiden pflegt.

- 1) Ph. Carl wendet bei seinem Pachytrop (Repertorium der physik. Technik, Bd. II, S. 243) statt der Walze ein Prisma an, auf dessen Flächen Metallstifte angebracht sind, die gegen die Polklemmen gedrückt werden. Da bei einer Aenderung der Combination das Prisma um seine Axe gedreht und zugleich gegen die Klemmen hin geschoben werden muß, so kann eine solche Operation bei diesem Instrument nicht so schnell ausgeführt werden, als wie beim Walzenpachytrop; in wie weit dabei ein sicherer Contact herrsche, konnte ich leider aus der Zeichnung und Beschreibung nicht entnehmen.

Ich habe mir daher die Aufgabe gestellt, ein Walzenpachytrop zu construiren, das, neben den Vorthail einer schnellen Aenderung der Combination, auch noch den einer sicheren leicht herzustellenden Verbindung von natürlich sehr geringem Widerstande in sich vereinige. Diesen Gedanken suchte ich für 6 Elemente folgendermassen zu realisiren.

Auf der Mantelfläche eines massiven hölzernen Cylinders sind parallel zu seiner Axe vier Combinationen von Kupferblechstreifen angebracht (Fig. 2 Taf. IV (axonometrisch gezeichnet) und Fig. 3). Auf ihnen schleifen starke Federn aus Kupferblech, die an messingenen Säulen angeschraubt sind. Die auf der einen Seite stehenden sechs Säulen sind mit den sechs positiven Polen der Batterie, die auf der andern Seite mit den sechs negativen verbunden, so daß die Kupferblechstreifen die Stelle von Polen einnehmen. Um daher die verschiedenen Combinationen zu erhalten, wird man auf der Mantelfläche des Cylinders die Kupferblechstreifen gerade so verbinden, wie die Polen der Elemente nacheinander verbunden werden sollen. Man erhält so (Fig. 3) vier verschiedene Combinationen, von denen die erste ein sechsplattiges Element, die zweite zwei dreiplattige Elemente, die dritte drei zweiplattige und die vierte sechs einfache Elemente giebt. Die mit A und A' bezeichneten Stücke sind umgebogen (Fig. 2 und 4) und stehen in Verbindung mit der Axe. Dieselbe besteht aus zwei von einander isolirten Stücken und es schleift an ihr an jedem Ende eine Feder B und B' . Diese tragen zwei Klemmen, in welche der Schließungsleiter eingeschaltet wird.

Man sieht nun leicht, wie durch bloßes Drehen jede Combination erzielt wird; so sind z. B. in der gezeichneten Figur sechs einfache Elemente eingeschaltet. Ebenso kann man erkennen, wie durch Anwendung von größeren Kupferblechstreifen statt einfacher Drähte die Verbindung viel verlässlicher wird und außerdem noch den Vorthail bietet, eine Unterbrechung der Leitung leicht erkennen zu lassen. Schließlich will ich noch erwähnen, daß ein solches Pa-

chytrop ebenso einfach und zweckentsprechend für eine beliebige Anzahl von Elementen nach den oben angedeuteten Grundsätzen ausgeführt werden kann.

Prag, am 14. Februar 1868.

VII. *Historische Notizen;* *vom Professor Burckhardt.*

a. Fluorescenz.

Da ich seit längerer Zeit mich mit älteren Fluorescenzerscheinungen und insbesondere mit den Erscheinungen, die das nephritische Holz darbietet, beschäftigte, war es mir interessant zu vernehmen, daß auch Hr. Emsmann (siehe diese Ann. Bd. 131, S. 658) die von Kircher u. Boyle beschriebenen Thatsachen als Fluorescenzerscheinungen ansieht. Kircher hat aber die Beschreibung des Holzes und die Blaufärbung selbst schon vorgefunden und benutzt; sie findet sich schon viel früher in einer spanischen Schrift, welche mir in einer italiänischen Uebersetzung vorliegt und welche Boyle (*De coloribus Pars III, Exp. X*) anführt. Die Schrift heisst: *Delle cose che vengono portate dall Indie occidentali pertinenti all uso della Medicina, raccolte e trattate dal Dottor Nicolò Monardes etc. In Venetia 1575. Parte seconda pp. 47 e 48, Cap. XV.*

Monardes theilt mit, daß der erste, von welchem er 25 Jahre zuvor das Holz habe zu sehen bekommen, ein Seemann gewesen sey, dem es in Nierenbeschwerden guten Dienst gethan habe. Als Bereitungsart des Aufgusses giebt er an: *Prendesi il legno e fansi di lui alcune tagliature molto sottili, e si pongone in acqua chiara di fontana, che sia molto buona e pura; e si tengono dentro tutto il tempo, che si stà a beber l'acqua. Mettendovi dentro il legno, nel termine di mezza hora comincia l'acqua a di-*

venire di un colore azurro molto chiaro; e quanto più va innanzi, tanto più azurra diviene, tutto che il legno sia di color bianco.

Da schon Boyle vermuthete, daß das Holz, dessen er sich bediene, ein anderes gewesen sey, als das, welches Kircher anwandte, indem dessen Beschreibung mit dem nephritischen Holze nicht stimme; da ferner die Fluorescenzerscheinung nach verschiedenen Mittheilungen eine sehr ausgesprochene zu seyn scheint, so will mich bedünken, daß eine nähere Untersuchung dieses Stoffes von Wichtigkeit und Interesse sey. Das nephritische Holz ist aber als obsolet aus dem Droguenhandel verschwunden und wird sich wohl nur in älteren Sammlungen auffinden, so daß ich immer noch die Hoffnung hege, es werde mir durch irgend eine Vermittelung möglich seyn, in den Besitz einer kleinen Quantität desselben zu gelangen. Für die Constatirung oder Verwerfung der Linné'schen Angabe, daß das Holz von *Hyperanthera Moringa* stamme, habe ich meine Schritte gethan; die Wiederholung der Boyle'schen Reactionen sollte womöglich mit altem Holze vorgenommen werden.

Ich will hier nicht unerwähnt lassen (gedenke es übrigens später, wenn es nicht von anderer Seite geschieht, ausführlicher zu besprechen), daß Grimaldi nach dem Stande seiner Anschauungen vom Wesen des Lichts und der Farben eine sehr richtige Erklärung von der Fluorescenzerscheinung des nephritischen Holzes gegeben hat (siehe *Physico-Mathesis de lumine. Propos. XXXII, 21*). Sie erscheint nach unsern Vorstellungen passender als die von Newton aufgestellte (*Optic lib. I, Pars II, Prop. X.*).

b. Zur Erfindung des Thermometers.

Unter den Actenstücken, welche sich auf die Erfindung des Thermometers beziehen, wird immer auch Cornelius Drebbel, von der Natur der Elemente genannt. In meiner Schrift: *Die Erfindung des Thermometers und seine Gestaltung im XVII. Jahrhundert. Basel 1867, bei Georg,*

habe ich gezeigt, daß diese Schrift älter ist, als angenommen zu werden pflegt, indem ich Gelegenheit gehabt habe, ein Exemplar einer deutschen Uebertragung vom Jahre 1606 zu sehen, welches der königl. Universitätsbibliothek von Göttingen gehört. Auf diese Notiz hin hat mir Hr. Dr. Th. Van Doesburgh in Rotterdam eine holländische Ausgabe vom Jahre 1604 zugeschickt, mit einem schön geschnittenen Bildniss des Cornelius Drebbel geziert. Es scheint dieß die älteste Ausgabe der betreffenden Schrift zu seyn. Wenn ich daher in meiner Abhandlung der Ansicht beipflichtete, Drebbel's Schrift möchte nicht unabhängig seyn von der 2ten Ausgabe »von Porta's *Spiritale*, welche im Jahre 1606 erschienen sind, so will ich hiermit meinen Irrthum berichtigen. Für die Hauptsache war er ohne Einfluß.

Basel im März 1868.

VIII. *Erwiderung von J. Müller.*

Im ersten Heft des 133. Bandes dieser Annalen sucht Hr. Dr. Rheinauer den Beweis zu führen, daß die in meinem »Grundriss usw.« gegebene Darstellung von der Theorie der Waage *total falsch* sey; wie es mir scheint hat er jedoch nur den Beweis geliefert, daß er dieselbe *total mißverstanden* habe, denn er leitet Consequenzen aus denselben ab, die ihr durchaus fremd sind.

Zunächst soll aus meiner Darstellung folgen, »daß der gemeinschaftliche Schwerpunkt um so näher nach d Fig. 13 Taf. I gerückt werde, je schwerer die Waage belastet ist, oder was dasselbe ist, man müßte sagen: die Waage werde mit der Zunahme der Belastung empfindlicher« was ein mir gänzlich unbekannter Nachahmer wirklich ausgesprochen haben soll.

Wie Hr. R. aus meiner Darstellung ein solches Resultat ableiten konnte, ist mir freilich unbegreiflich, denn gerade das Gegentheil ergibt sich aus demselben. Wenn nämlich bei gleichbleibendem Uebergewicht die *gleiche* Belastung der beiden Waagschalen vergrößert wird, so muß der gemeinschaftliche Schwerpunkt *d* der angehängten Lasten $2P+r$ sich mehr und mehr dem Punkt *c* nähern, wodurch dann die Waage unempfindlicher wird.

Meine Anschauungsweise soll ferner mit dem Satze in Widerspruch stehen: daß der Schwerpunkt in einem gegebenen Körper ein ganz fester Punkt ist, der seine Lage nicht ändert, wenn wir auch den Körper drehen. Um meine Anschauungsweise mit diesem Satz in Widerspruch zu bringen sagt R.: Man denke sich für einen Augenblick die Waagschalen *fest* mit dem Waagbalken verbunden usw. Sie sind aber nicht fest und dürfen auch nicht fest verbunden gedacht werden, denn sonst erhält man ein System, was eben keine Waage mehr ist.

Freiburg den 27. Februar 1868.

IX. *Meteorstein von Murcia in Spanien.*

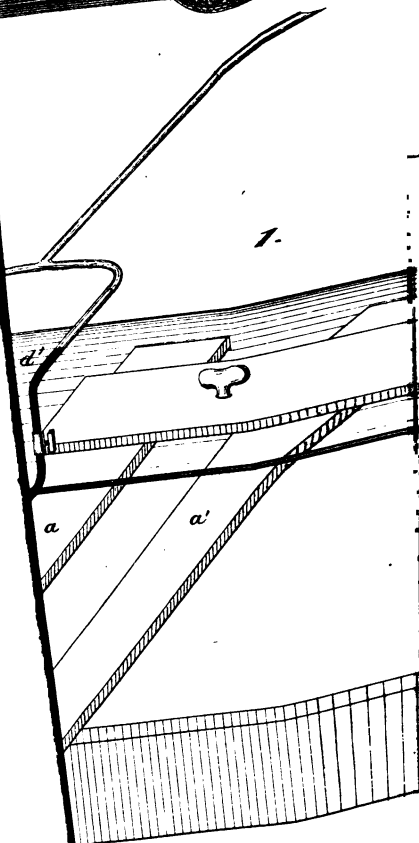
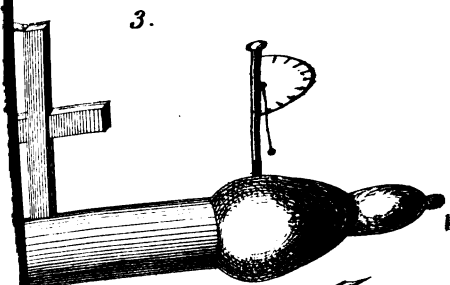
Am 24. Dec. 1858 ist zu Murcia ein Meteorstein herabgefallen, der zu den größten gehört, die man kennt. In der Pariser Ausstellung von 1867 ist davon ein Block zu sehen gewesen, der 114 Kilogramm wiegt und roh die Form eines geraden Parallelepipeds mit quadratischer Basis besitzt, von 39, 40 und 27 Centm. Dimensionen. Er scheint den ganzen Stein darzustellen, da er fast überall noch mit der Kruste umgeben ist, die sich von der anderer Meteorsteine dadurch unterscheidet, daß sie, bis auf einige schwarze Stellen, ockerartig ist, vermuthlich in Folge späterer Umänderungen. Der Stein von Murcia zeigt die Eigenthüm-

lichkeit, daß er sehr kleine krystallinische, fast metallisch glänzende Theilchen einschließt, die Adern und Geoden bilden. Sie schmelzen vor dem Löthrohr und scheinen aus Feldspath oder einem verwandten Mineral zu bestehen. Der Stein ist sehr hart, ritzt Glas, giebt Funken am Stahl und hat ein spec. Gew. = 3,546 bei 17° C.

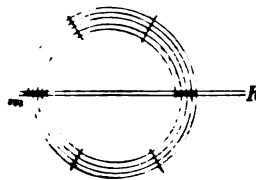
Eine von Hrn. Stanislas Meunier gemachte Analyse gab folgende Resultate: 14,99 Proc. mit dem Magnet abzutrennende Theile, bestehend aus Nickeleisen und einer Spur von Phosphor; 74,3 Proc. in Chlorwasserstoffsäure löslicher und 25,7 Proc. darin unlöslicher Theile. Die gefundenen Bestandtheile gestatten folgende Zusammensetzung anzunehmen:

Auflösliches Silicat, dem Peridot verwandt	38,688
Unlösliches Silicat, dem Augit verwandt	24,640
Nickeleisen	14,990
Chromeisen	0,920
Schwefeleisen	20,520
Phosphormetalle	Spuren
	<u>99,758.</u>

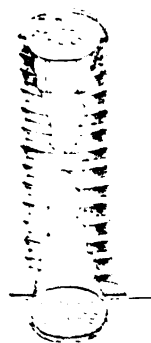
Auffallend ist der große Gehalt an Schwefeleisen (Daubrée, *Compt. rend.* LXVI, p. 639).



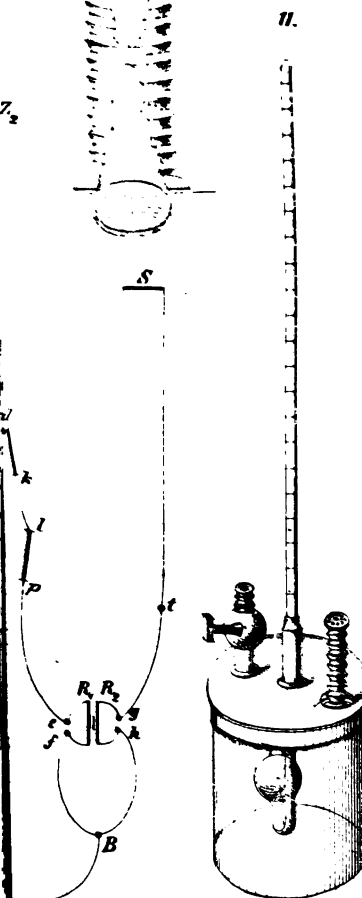
6.

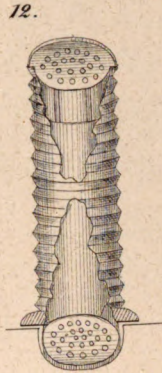
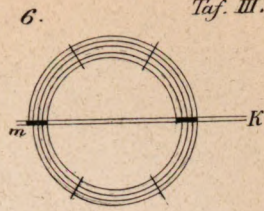
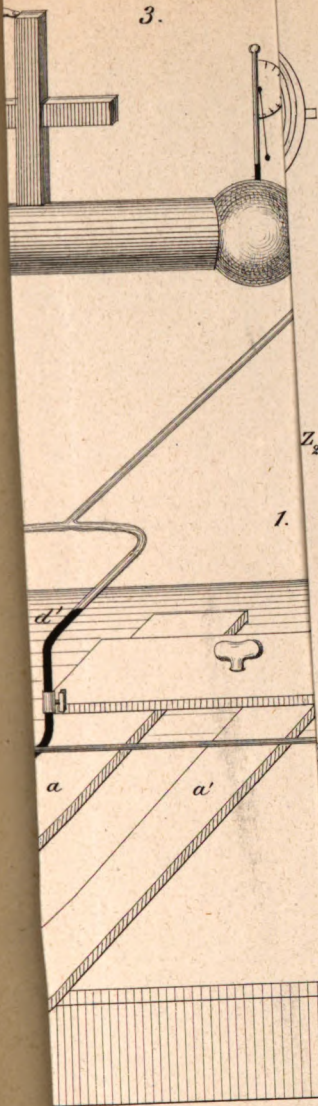


12.

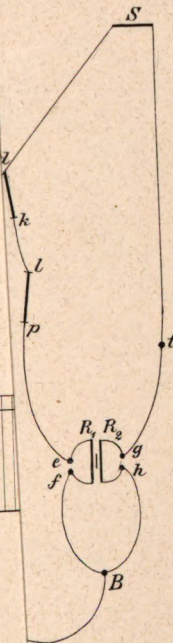
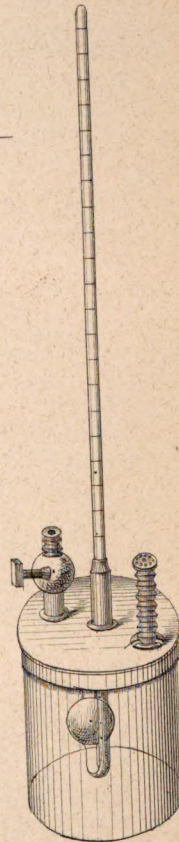


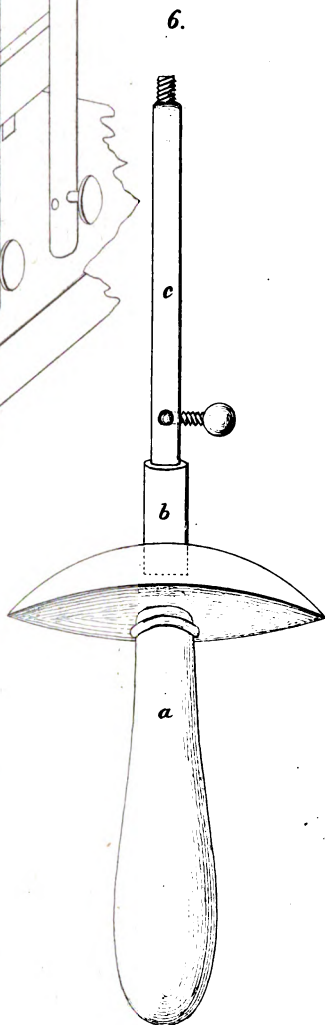
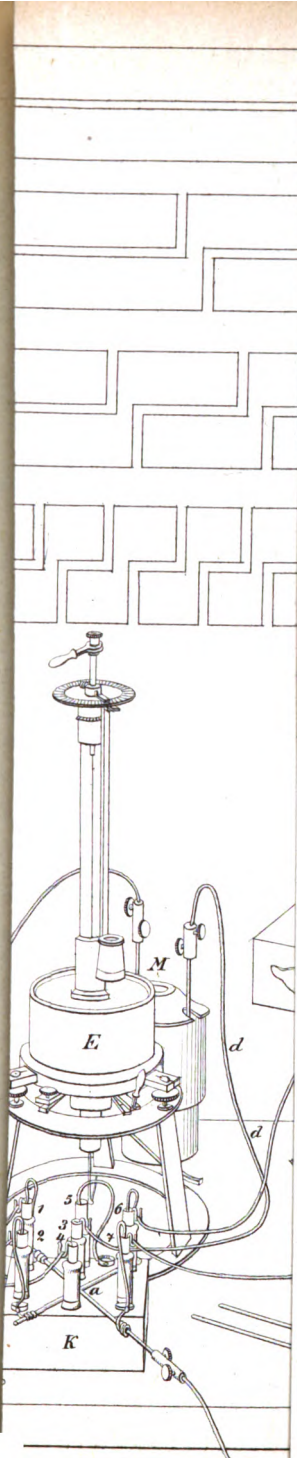
11.





11.





5.

